TOME 19 — N° 6 — JUIN 1958

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM

SUR LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MÉTAUX ET ALLIAGES DE TRANSITION ET DES MÉTAUX LOURDS

Par J. FRIEDEL,
Physique des Solides, Sorbonne.

Résumé. — La structure électronique des métaux de transition (Fe, Co, Ni, Pd, Pt, etc...) dissous à l'état d'impuretés dans d'autres métaux (Cu, Al, etc...) est assez bien comprise actuellement. Elle permet d'aborder les problèmes qui se posent dans les alliages concentrés et les métaux de transition purs, ainsi que dans les métaux des terres rares (Ce, etc...) et les métaux lourds (U, Pu, etc...).

Abstract. — The electronic structure of transitional metals (Fe, Co, Ni, Pd, Pt, etc...) dissolved as impurities in other metals (Cu, Al, etc...) is now fairly well understood. It helps to understand the problems arising for concentrated alloys and for pure transitional metals, as well as for rare earth metals (Ce, etc...) and heavy metals (U, Pu, etc...).

1. **Introduction.** — Cet exposé porte essentiellement sur la structure électronique des métaux dits « de transition ». On sait que ces métaux, qui se trouvent à gauche du nickel, du palladium et du platine dans le tableau périodique, possèdent une couronne d'électrons d partiellement remplie. Si le physicien des solides délaisse les métaux simples, comme le sodium, pour s'attaquer à ces métaux plus complexes, c'est bien par nécessité. La majorité des métaux sont en effet des métaux de transition et, parmi eux, les plus intéressants industriellement : fer et, dans une certaine mesure, uranium et plutonium.

Nous procéderons ici du simple au compliqué. Le simple, dans ce cas, n'est pas les métaux de transition purs, mais au contraire quelques atomes de transition dissous à l'état d'impuretés dans un métal plus ordinaire tel que le cuivre ou l'aluminium. Nous traiterons donc d'abord des impuretés de transition, puis montrerons quels nouveaux problèmes se posent quand on passe aux alliages concentrés ou aux métaux de transition purs. Nous comparerons également ces métaux à ceux des terres rares (Ce etc...) qui possèdent des couches f partiellement remplies, et à ceux de la dernière série (Th, U, Pu, etc...).

2. **Impuretés de transition.** — 2.1. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET MAGNÉTIQUES. — Quand on dissout les éléments d'une longue série dans un métal ordinaire comme le cuivre ou l'aluminium, la résistivité résiduelle par % atomique d'impureté, $\frac{\Delta\rho}{100\,c}$, varie de façon à peu près parabolique avec la différence Z de « valence » entre l'impureté et la matrice, pour les petits Z. Mais on observe, dans la série des impuretés de transition, un ou

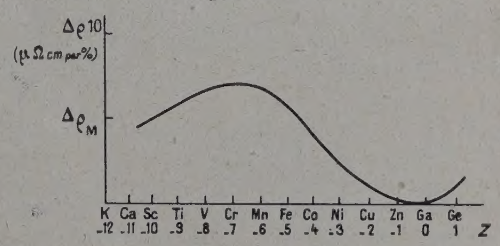


FIG. 1. — Résistivités résiduelles $\Delta\rho$ des impuretés de transition dans l'aluminium. Z est la différence de valence. $\Delta\rho$ est exprimée en $\mu\Omega$ par % atomique. $\Delta\rho_M$ est la valeur du pic de résonance calculé à l'aide de l'équation (3).

deux *pics* bien marqués de $\Delta\rho(Z)$ (*fig.* 1 et 2), qui s'accompagnent d'ailleurs de fortes anomalies du pouvoir thermoélectrique et de la variation de $\Delta\rho$ avec la température [1], [2]. En concentrations suffisamment faibles, ces impuretés ont en général

une susceptibilité para- ou diamagnétique χ assez forte, mais assez indépendante de la température. Les exceptions connues sont le fer, le manganèse et le chrome dissous dans les métaux nobles (Cu,

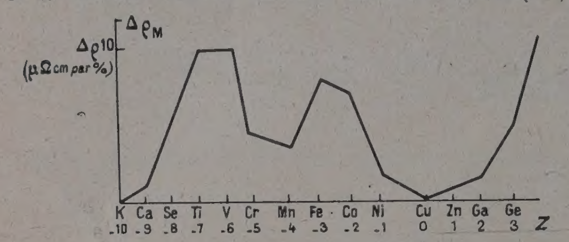


Fig. 2. — Résistivités résiduelles $\Delta\rho$ des impuretés de transition dans le cuivre. Mêmes notations que pour la figure 1. $\Delta\rho_M$ d'après l'équation (4).

Ag, Au). Contrairement au cas général, ces dernières impuretés sont porteurs d'un moment magnétique permanent, de quelques magnétons de Bohr par atome, qui leur donne un paramagnétisme de Langevin à haute température [1], [3]:

$$\left(\chi = \frac{C}{T - \theta}\right)$$

L'existence de pics nets de la résistivité $\Delta\rho(Z)$ suggère que celle-ci se produit par un phénomène de résonance dû à la présence de niveaux liés virtuels. Ce phénomène est bien connu dans la diffusion des électrons par les atomes d'un gaz et aussi en physique nucléaire [4]. Nous en rappelons les grandes lignes, avant de l'appliquer au cas qui nous intéresse.

2.2. Niveaux liés virtuels. — Considérons un électron libre d'énergie E, diffusé élastiquement par un atome libre d'un gaz. Supposons que le potentiel attractif V offert par l'atome à l'électron n'est pas tout à fait assez fort pour accepter un certain état lié. Nous prendrons un potentiel $V(r)$ à symétrie sphérique ; l'état lié est donc défini par

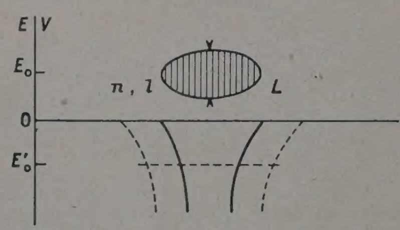


Fig. 3. — Niveau lié virtuel (n, l) d'un électron libre d'énergie E diffusé par un atome libre de potentiel $V(r)$. Niveau d'énergie moyenne E_0 et de largeur L.

deux nombres quantiques n, l (pour $3d$ par exemple, $n = 3$, $l = 2$). Si nous augmentions un peu la force de V (en pointillé, figure 3), celui-ci accepterait un état n, l d'énergie négative E'_0 (en pointillé). Quand V reprend sa vraie valeur (trait continu), le niveau n, l remonte en énergie jusqu'à se perdre dans le continuum des états d'énergie positive.

On a intérêt, dans certains cas, à considérer que l'état lié n, l existe encore dans ces conditions, avec une énergie positive E_0. Il ne peut naturellement pas subsister tel quel : il se combine par résonance avec l'état étendu de même énergie E_0 et de même symétrie angulaire l pour donner deux états d'énergies voisines $E_0 \pm \varepsilon$ (*fig.* 4) ; ces états

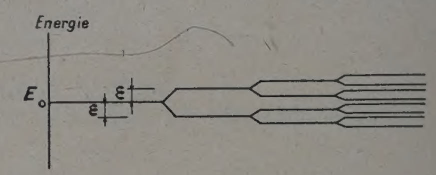


Fig. 4. — Élargissement en énergie d'un niveau lié par résonance avec le continuum des électrons libres.

vont résonner eux-mêmes avec des états étendus pour redonner de nouveaux états, etc... Ces processus de résonance donnent finalement une certaine *largeur* L en énergie à *l'état lié virtuel nl* d'énergie moyenne positive E_0. On montre facilement que ces états liés virtuels jouissent des propriétés suivantes [1], [3] :

1) Ils diffusent fortement les électrons libres d'énergie voisine de E_0. Ces électrons peuvent être considérés comme captés un certain temps dans le niveau lié virtuel, puis réémis dans une direction plus ou moins quelconque. La « résistivité » $\Delta\rho(E)$ offerte par les atomes aux électrons d'énergie E présente donc un pic de largeur L centré sur E_0 (*fig.* 5).

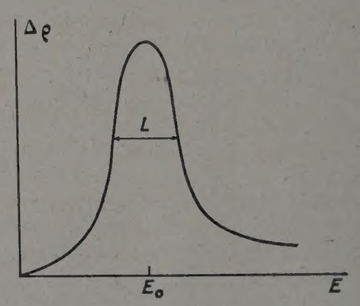


Fig. 5. — Pic de résistivité de résonance pour un niveau lié virtuel d'énergie E_0 et de largeur L.

2) La largeur L est d'autant plus grande que le nombre quantique l est faible et l'énergie E_0 grande (dans la zone d'énergie intéressante ici). Les résonances avec les états étendus sont en effet maxima dans ce cas. Pour $l = 2$ (états d), on peut écrire ([1]).

$$L \simeq \frac{1}{3} E_0. \tag{1}$$

([1]) Pour $l = 0$ (état s), L est si grand que la notion d'état lié virtuel perd toute signification.

2.3. Application aux impuretés de transition. — Une impureté telle que le potassium a une couronne $3d$ tellement instable qu'elle est certainement vide. Les états d sont au-dessus du niveau de Fermi E_M de la matrice (*fig.* 6). Une impureté telle que le cuivre a, au contraire, une couronne d assez stable pour être sans doute complètement

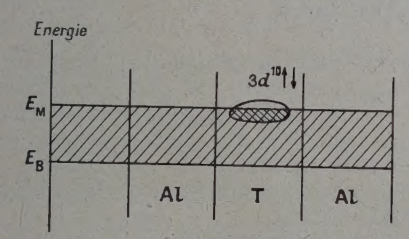


Fig. 6. — Niveau lié virtuel $3\ d^{10}\uparrow\downarrow$ d'une impureté de transition dissoute dans l'aluminium.

pleine. Les états d sont au-dessous de E_M. Dans la première série des métaux de transition, l'énergie des couronnes d traverse donc nécessairement le niveau de Fermi E_M de la matrice quelque part dans la série. Quand son énergie est voisine de E_M, un état d est certainement élargi en un état lié *virtuel*, par résonance avec les états étendus de même énergie dans la bande de conductibilité de la matrice. On s'attend ainsi à ce que la résistivité $\Delta\rho(Z)$ présente, dans la série, un pic chaque fois qu'un tel état traverse le niveau de Fermi de la matrice.

Dans les alliages d'*aluminium*, figure 1, un seul pic, très continu, est observé. Ceci suggère que, dans ce cas, la couronne d d'un atome d'impureté donne naissance à un seul état lié virtuel $3d^{10}$, qui peut contenir tous les électrons de la couronne et qui se vide progressivement dans la série. Le maximum observé vers le chrome correspondrait à une couronne à moitié vide ($E_0 \simeq E_M$), représentée figure 6. Les deux moitiés de la couronne d de spins opposés se videraient ainsi simultanément. L'atome d'impureté ne devrait donc avoir aucun moment magnétique permanent, mais seulement un fort paramagnétisme de Pauli et un fort diamagnétisme de Landau. Il aurait une susceptibilité magnétique pouvant être, suivant les cas, fortement dia- ou paramagnétique, mais peu dépendante de la température. Ces prédictions sont en accord avec l'expérience (cf. § 2). Le terme de Pauli vient ici de ce que le niveau lié virtuel augmente fortement la densité des états au niveau de Fermi ; celui de Landau, de ce que les couronnes d peuvent être élargies spatialement par le phénomène de résonance, ce qui augmente leur diamagnétisme d'orbite.

Il peut sembler *a priori* étonnant qu'on n'observe qu'un seul état lié virtuel $3d$. Divers facteurs tendent en effet à séparer cet état en plusieurs états d'énergies différentes :

1) Potentiel de réseau qui, pour un environnement cubique comme c'est le cas ici, tend à séparer en énergie les 3 états de symétrie xy, yz, zx des 2 états de symétrie $x^2 - y^2$, $x^2 - z^2$.

2) Corrélations de Coulomb entre électrons d'une même couronne d, tendant à subdiviser l'état $3d$ en niveaux discrets d'énergie, qui correspondraient aux couronnes $3d^0$, $3d^1$, $3d^2$, etc...

3) Corrélations d'échange, qui tendent à aligner parallèlement les spins des électrons d'une même couronne. L'état $3d^{10}$ se décomposerait alors en deux états $3d^5\uparrow$ et $3d^5\downarrow$ d'énergie différentes, qui se rempliraient l'un après l'autre, suivant la règle de Hund des atomes et des ions libres.

Si les alliages d'aluminium ne donnent qu'un pic de $\Delta\rho(Z)$, c'est très certainement parce que *l'élargissement L par résonance du niveau virtuel* 3d *est très supérieur aux séparations en énergies données par les facteurs que nous venons d'énumérer.* Ceci vient de la forte énergie de Fermi de ce métal polyvalent ($E_M - E_B \simeq 13$ eV), qui donne, d'après la relation (1), pour le niveau virtuel d quand il traverse le niveau de Fermi, une largeur très forte : $L \simeq \frac{1}{3}(E_M - E_B) \simeq 4$ eV. On comprend alors pourquoi la règle de Hund n'est pas satisfaite : pour que les deux demi-couronnes $3d^5\uparrow$ et $3d^5\downarrow$ puissent se séparer en énergie, il faut évidemment que leur largeur L soit inférieure à l'énergie d'échange gagnée par l'électron d quand on aligne les spins au maximum. Soit ΔE la différence moyenne d'énergie d'une paire d'électrons (ou de trous positifs) entre ses états à spins parallèles et antiparallèles. S'il y a p électron ou p trous dans l'atome d'impureté ($p \leqslant 5$), la règle de Hund ne s'applique que si

$$L < p\,\Delta E. \qquad (2)$$

Avec $p \leqslant 5$ et $\Delta E \simeq 0{,}6$ eV d'après les spectres optiques des atomes, on voit que la condition (2) n'est jamais remplie dans l'aluminium.

Dans un métal comme le *cuivre* au contraire, l'énergie de Fermi plus faible ($E_M - E_B \simeq 7$ eV) conduit à un état d plus étroit : $L \simeq 2$ eV. La condition (2) et la règle de Hund peuvent alors être satisfaites pour les impuretés du milieu d'une série de transition ($p \geqslant 3$). On observe effectivement 2 pics de la résistivité $\Delta\rho(Z)$, figure 2 ; et le fer, le manganèse et le chrome ont des moments magnétiques permanents, correspondant à des nombres de porteurs magnétiques supérieurs ou égaux à 3 par atome (cf. § 2). Pour ces impuretés, il faut donc considérer qu'il y a deux états $3d$ virtuels de spins opposés, d'énergies moyennes et donc de degrés de remplissage différents. La structure ainsi proposé pour (2) **Cu** Mn est schématisée figure 7.

Notons pour finir que si l'on traite les électrons

(2) **A**B signifie B dissous dans A.

de conductibilité de la matrice comme des électrons libres, on trouve facilement que le pic de résistivité est donné par la formule suivante [3] :

$$\frac{\Delta\rho_{\max}}{100\,c} \simeq \frac{2\pi}{pk_M} X \; 0{,}24 \; \mu\Omega \text{ cm par \% atomique.} \qquad (3)$$

Dans cette formule, p est le nombre d'électrons de conductibilité par atome dans la matrice ; k_M est

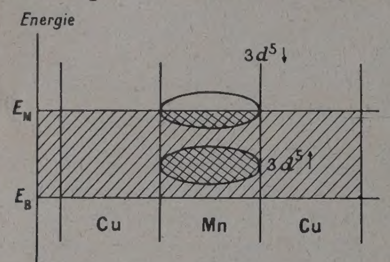


Fig. 7. — Niveaux liés virtuels $3\,d^5\uparrow$ et $3\,d^5\downarrow$ du manganèse dissous dans le cuivre.

leur quantité de mouvement au niveau de Fermi, exprimée en unités atomiques ($e = m = \hbar = 1$).

Enfin X est un facteur lié à la multiplicité de l'état virtuel (n, l). Si la règle de Hund ne s'applique pas, et que les deux directions de spin de l'état se vident donc en même temps, on trouve

$$X = 2 \quad (2l + 1). \qquad (4)$$

Ainsi $X = 10$ pour les couronnes $3d^{10}$ des alliages d'aluminium.

Si la règle de Hund s'applique et que les deux directions de spin de l'état se vident successivement, il faut multiplier cette formule par $\frac{1}{2}\frac{p+1}{p}$, si p est le nombre d'électrons ou de trous positifs supplémentaires. Le facteur 1/2 vient de ce que chaque atome d'impureté ne diffuse fortement que les électrons de conductibilité d'une des deux directions de spin (celle parallèle à la demi-couronne incomplète). Le facteur $\frac{p+1}{p}$ vient de la possibilité des diffusions d'échanges, où l'électron de conductibilité change sa direction de spin lors de la diffusion, en faisant basculer le spin de l'impureté ([3]). On a donc dans ce cas

$$X = (2l + 1)\frac{p+1}{p}. \qquad (5)$$

([3]) Les diffusions par résonance dont il est question ici se produisent entre un électron de conductibilité de spin $\mathbf{s}$ et une impureté de transition de spin $\mathbf{S}$. Elles sont maxima quand $\mathbf{S}$ et $\mathbf{s}$ sont parallèles, nulles quand $\mathbf{S}$ et $\mathbf{s}$ sont antiparallèles. Enfin elles sont invariantes par rotation. Leur action sur les électrons de conductibilité doivent donc pouvoir se représenter par un pseudo-potentiel de la forme $V = \text{const}\,(\mathbf{S}.\mathbf{s} + S.s)$.

On trouve alors [9] que la possibilité de diffusion avec échange augmente la résistivité par un facteur

$$\frac{2S+1}{2S} = \frac{p+1}{p} \quad (\text{car } p = 2S).$$

Ainsi $X = 5\,\frac{p+1}{p}$ pour les impuretés de transition dissoutes dans le cuivre, avec un moment magnétique permanent de p magnétons de Bohr.

Les valeurs ainsi calculées pour le pic de l'aluminium et les deux pics du cuivre sont en assez bon accord avec l'expérience, comme on peut le voir sur les figures 1 et 2.

3. Alliages plus concentrés.

— Nous ne nous étendrons pas sur ce cas, qui est moins bien connu. Aux concentrations finies, les atomes de transition peuvent se trouver à distances assez rapprochées pour interagir, surtout dans une solution solide désordonnée. Nous ferons les remarques suivantes sur cette interaction.

3.1. Interactions magnétiques.

— Les mieux connues sont les interactions *magnétiques* entre atomes de transition porteurs d'un moment magnétique permanent : manganèse dans le cuivre ou l'or par exemple (cf. § 2). A températures assez basses, ces moments magnétiques s'ordonnent ferro- ou antiferromagnétiquement, dans les solutions solides désordonnées comme dans les alliages ordonnés. Ces couplages se notent non seulement par la mesure de la susceptibilité magnétique, mais par un pic de chaleur spécifique et par un comportement caractéristique de la résistivité électrique [5] :

a) Dans les alliages ordonnés, Au_3Mn par exemple, la résistivité est due surtout, au-dessus du point critique T_c (ici un point de Néel), à la diffusion des électrons de conductibilité par les atomes de manganèse, dont les moments magnétiques sont désordonnés et diffusent donc indépendamment les uns des autres. La résistivité est donc peu fonction de la température ; elle est pratiquement la même que dans l'alliage atomiquement désordonné, ce qui se vérifie quand on passe au-dessus du point T_0 de transformation ordre désordre atomique (*fig.* 8*a*). Au-dessous du point critique T_c, la résistivité tombe rapidement à des valeurs voisines de 0 : les moments magnétiques des atomes de manganèse s'ordonnent ; ils ne diffusent donc plus les électrons. De Gennes [6] a montré récemment que la résistivité pouvait s'écrire, avec une bonne approximation, sous la forme

$$\rho \simeq \rho_{\text{phonon}} + \rho_M[1 - (\sigma/\sigma_0)^2]. \qquad (6)$$

ρ phonon est ici le petit terme dû aux phonons, qui croît régulièrement avec la température. ρ_M est la résistivité constante due au désordre magnétique au-dessus de T_c ; enfin σ/σ_0 est l'aimantation relative locale (ferro- ou antiferromagnétique).

b) Dans les *solutions solides désordonnées*, une anomalie de résistivité du même genre s'observe, tout au moins tant que la concentration des éléments de transition dépasse quelques 10^{-3} par

atome (*fig.* 8*b*). Elle s'explique sans doute aussi par le fait qu'au-dessus de T_c les spins des impuretés sont libres de basculer lors de diffusions d'échange. Au voisinage de 0 °K au contraire, les couplages magnétiques entre impuretés empêchent de tels basculements. D'après la discussion de la formule (5), on doit donc avoir, si la résistivité de résonance discutée plus haut prédomine,

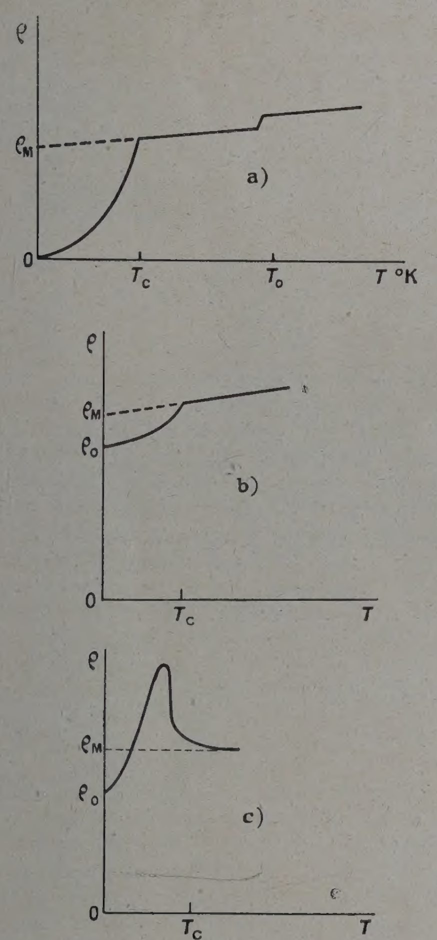


Fig. 8. — Anomalies de résistivité d'alliages ferro ou antiferromagnétiques au-dessous de leurs points critiques T_c. *a*) Alliage ordonné (Au_3Mn). *b*) Alliage désordonné de dilution moyenne. *c*) Alliage désordonné de faible dilution.

$$\frac{\rho_M}{\rho_0} \simeq \frac{p+1}{p}$$

ρ_0 est ici la résistivité au 0 °K et ρ_M celle au-dessus de T_c. p est toujours le moment magnétique permanent des impuretés au-dessus de T_c, exprimé en magnétons de Bohr. Cette relation est approximativement vérifiée par ce type de solutions solides. On n'a, par contre, pas encore expliqué le net pic de résistivité observé vers la température critique T_c dans les alliages à très faibles dilutions (*fig.* 8*c*, cf. [5]).

3.2. Grandes portées des interactions. — Les couplages magnétiques dont on vient de parler ont ceci de particulier qu'ils peuvent s'exercer à assez grandes distances. Ainsi l'alliage Au_4Mn ordonné au point de vue atomique est ferromagnétique au-dessous de 120 °K [7] ; les alliages **Cu** Mn désordonnés ont des points de Néel assez nets, à évidemment basses températures, jusqu'à des concentrations inférieures à 1 % atomique. Ces faits demandent que les atomes de transition interagissent magnétiquement quand ils sont dans des positions réticulaires assez éloignées les unes des autres (2es voisins au moins dans Au_4Mn, plus dans **Cu** Mn désordonné).

On peut penser que ces interactions entre couches d sont rendues possibles par les mécanismes de résonance invoqués plus haut en liaison avec les propriétés électriques (§ 2). Il est facile de voir en effet que l'élargissement dans les énergies d'un niveau lié virtuel s'accompagne de son élargissement *dans l'espace* : la couronne *d* s'entoure, par résonance avec les électrons de conductibilité de la matrice, d'une succession de couches sphériques concentriques ayant alternativement un excès et un défaut ρ_d de densité électronique de même caractère (*d*) et de même direction de spin. Cette variation de ρ_d avec la distance r au centre d'une couche d est schématisée figure 9. La longueur

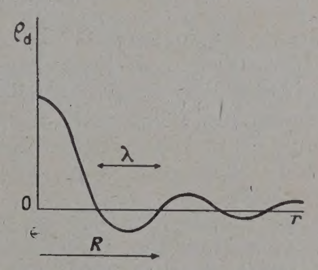


Fig. 9. — Élargissement dans l'espace d'un niveau lié virtuel. $\rho_d(r)$ montre comment varie la densité des électrons de conductibilité à distance r de l'impureté.

d'onde λ des oscillations est de l'ordre de $2\pi/\sqrt{2m(E_0 - E_B)}$ et la distance R jusqu'à laquelle la valeur absolue de ρ_d est importante est de l'ordre de $2\pi/\sqrt{2mL}$. Ces résultats sont évidents si l'on considère le niveau lié virtuel comme un paquet d'ondes de largeur L en énergie et d'énergie moyenne $E_0 - E_B$.

Si nous considérons un atome de transition doué d'un moment magnétique permanent, ses deux niveaux $3d^5\uparrow$ et $3d^5\downarrow$ ont des énergies moyennes E_0 et des degrés d'occupation différents (*fig.* 7). Il sera donc entouré d'une succession de sphères concen-

triques douées d'un excès d'électrons d'une direction de spin ou de l'autre alternativement ; cette « polarisation » des spins, oscillants dans l'espace est obtenue en superposant deux courbes du type de la figure 9 et dues aux deux niveaux d de spins opposés.

Elle produit, sur un second atome de transition introduit à une certaine distance du premier, une tendance à l'alignement de leurs moments magnétiques. Cette tendance peut être notable jusqu'à d'assez grandes distances, puisque la polarisation s'étend assez loin ; elle correspond à un alignement parallèle ou antiparallèle des deux moments, suivant la valeur exacte de la distance r des deux atomes, puisque la polarisation oscille en changeant de signe avec une longueur d'onde λ de l'ordre des distances interatomiques. On peut sans doute expliquer ainsi les couplages magnétiques observés à faibles concentrations dans les alliages du type **Au** Mn. Ces couples doivent « geler » les moments magnétiques sans produire d'ordre à grande distance (puisqu'il y a à peu près autant de couplages ferro- et antiferromagnétiques). On observe effectivement un point de Néel très étalé sur ces alliages [8] (4).

3.3. Modifications de structure électronique. — Les interactions entre atomes de transition discutées plus haut modifient nécessairement leur structure électronique. Ces modifications sont naturellement *faibles* tant que les interactions correspondantes le sont. Ainsi, dans **Cu** Mn, la constante de Curie de la susceptibilité à haute température est proportionnelle à la concentration atomique c_{Mn} de manganèse jusque vers $c_{Mn} \leqslant 0,20$ Elle correspond à un moment magnétique μ_{Mn} par atome de manganèse à peu près constant (*fig.* 10, d'après [11]). Deux types de modifications électroniques sont importants, en ce qui concerne les propriétés magnétiques :

1) Dans les alliages du type **Cu** Mn dont les atomes de transition ont des moments magnétiques permanents, le paramagnétisme de Langevin disparaît en général quand la concentration en atomes de transition est suffisante : μ_{Mn} tombe à zéro pour $c_{Mn} > 0,60$ (*fig.* 10). Le paramagnétisme

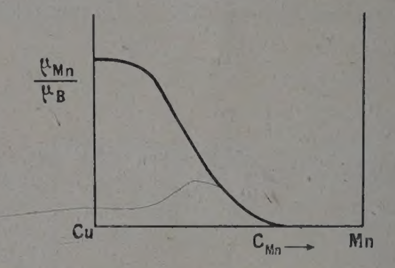


Fig. 10. — Variation avec la concentration c_{Mn} en manganèse du moment magnétique permanent μ_{Mn} par atome de manganèse dans les alliages **Cu** Mn.

observé à plus fortes concentrations est indépendant de la température jusqu'au delà de 1 000 °K. Il est peu probable qu'il soit dû à un couplage antiferromagnétique entre atomes de manganèse voisins. Il est plus raisonnable de penser que les fortes interactions entre atomes de manganèse voisins *élargissent* notablement leurs niveaux virtuels $3d$. La condition (2) ne peut alors plus être satisfaite : les deux niveaux de spins opposés se peuplent également, et le moment permanent des atomes de manganèse s'annule. On peut dire qu'il se forme une véritable *bande* $3d$, analogue à celle du manganèse pur : les électrons $3d$ peuvent se déplacer rapidement dans tout le cristal, en sautant de proche en proche, d'un atome de transition à un de ses proches voisins.

2) Dans les alliages du type **Al** Mn ou **Cu** Ni, dont le paramagnétisme est indépendant de la température aux faibles concentrations c_T en métal de transition, il apparaît un paramagnétisme de Langevin quand la concentration est assez forte : ainsi, dans la solution solide primaire **Cu** Ni, on observe un paramagnétisme de Langevin proportionnel à c_{Ni}^3 [12]. Ceci suggère que, dans ces solutions diluées, ceux des atomes de nickel qui ont au moins deux autres atomes de nickel comme proches voisins ont un moment magnétique permanent (voisin d'un magnéton de Bohr). Le mécanisme exact par lequel se produit ce changement de structure n'a pas été élucidé.

En résumé, on observe, en plus des interactions magnétiques à grandes distances discutées au § 3.2, des interactions fortes à courtes distances, qui peuvent changer assez profondément la structure électronique des alliages.

4. **Métaux purs.** — Nous nous limiterons à quelques remarques sur les métaux des diverses catégories — métaux des terres rares, métaux de transition et métaux très lourds.

(4) L'interaction discutée ici ressemble beaucoup au couplage « Fröhlich-Zener-Kittel-Bloembergen... » discuté, dans le cas de ces alliages, par Yosida [9], Pratt [10] et d'autres auteurs. Dans ce cas, on tient compte de ce que la couche d d'un atome de transition stabilise à son voisinage les électrons de conductibilité de spin parallèle, par suite du couplage d'échange ds dans l'atome de transition. Il en résulte, autour de l'atome considéré, une polarisation de spin oscillante tout à fait analogue à celle de la figure 9, qui peut également coupler magnétiquement deux atomes de transition voisins. Il est facile de voir que la polarisation de spin ainsi produite a une amplitude beaucoup plus faible que celle discutée dans cet article. Ceci vient de ce que tous les électrons de la bande de conductibilité entrent en jeu : les paquets d'onde que l'on forme ont un rayon moyen R de l'ordre de $2\pi/\sqrt{2m(E_M - E_B)}$ c'est-à-dire de la distance interatomique λ. On peut ainsi estimer que le couplage par effet Zener est plus de 10 fois plus faible que le couplage de résonance suggéré plus haut.

4.1. MÉTAUX DES TERRES RARES. — Ce sont les métaux doués de couronnes $4f$ incomplètement remplies. On sait que ces couronnes sont fortement concentrées près des noyaux. Les couronnes d'atomes voisins interagissent donc peu.

Comme pour les impuretés discutées au § 2, chaque couronne $4f$ s'élargit donc en énergie, surtout par résonance avec les électrons de conductibilité. Comme nous l'avons souligné au § 2.1, cet élargissement est bien plus faible que si nous avions affaire à des couronnes d. La condition (2) est donc remplie et la règle de Hund s'applique certainement : chaque atome est porteur d'un moment permanent [5] qui donne, à haute température, un paramagnétisme de Langevin.

Les couplages observés entre couronnes voisines produisent, suivant les cas, un ordre ferro- ou antiferromagnétique à basse température. La résistivité électrique varie bien dans ces cas en accord avec la figure 8a et l'équation (6). Ces couplages sont dus sans doute au super-échange du type Zener mentionné plus haut : les couronnes $4f$ se chevauchent vraisemblablement trop peu pour donner un couplage d'échange classique du type Heisenberg ; leur élargissement par résonance semble d'autre part trop petit pour donner un fort couplage par résonance du type discuté au § 3.2.

4.2. MÉTAUX DE TRANSITION. — Ces métaux ont des couronnes d incomplètes. On sait que ces couronnes ont, à énergie égale, des orbites moyennes plus étendues [6] que les couronnes f. Les couronnes des atomes voisins vont donc interagir fortement. Comme pour les alliages concentrés (§ 3), les niveaux s'élargissent en des *bandes d*, où les électrons sautent rapidement d'un atome à l'autre. La figure 11a, schématise par exemple la densité d'états n par unité d'énergie E pour les bandes du palladium, du platine ou encore du nickel au-dessus du point de Curie : la bande assez étroite $3d$ est incomplètement remplie et chevauche au niveau de Fermi E_M la bande large de conductibilité. Une structure analogue avec une bande d assez étroite est valable pour la majorité des métaux de transition. Elle correspond à une forte densité d'états au niveau de Fermi. Celle-ci donne lieu à un fort paramagnétisme de Pauli peu fonction de la température, quand les deux moitiés de la bande d de directions de spin opposées sont également remplies, comme c'est le cas figure 11a. Pour que la règle de Hund s'applique ici, et qu'une des 2 moitiés de la bande d soit plus remplie que l'autre, il

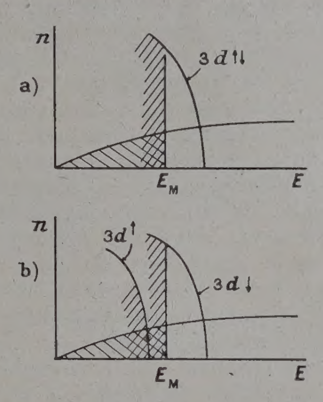


FIG. 11. — Structure des bandes du nickel : *a*) paramagnétique ; *b*) ferromagnétique. n est la densité des états par unité d'énergie E ; E_M est le niveau de Fermi.

faudrait que l'énergie d'échange ainsi gagnée soit supérieure à l'énergie cinétique à développer pour porter les électrons de la région I dans la région II (*fig.* 12). On observerait alors un moment permanent dans le métal, qui serait donc *ferromagnétique.* Il est facile de voir [13], [14] que la condition de ferromagnétisme s'écrit

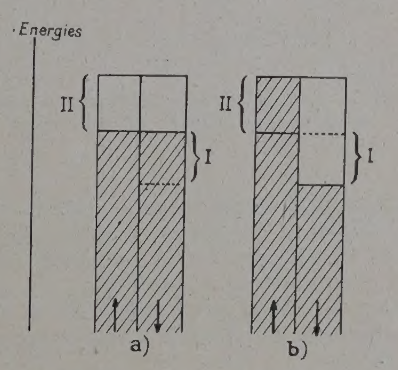


FIG. 12. — Degré d'occupation des deux demi-bandes d de spins opposés dans les états : *a*) paramagnétique ; *b*) ferromagnétique.

$$v n(E_M) . \Delta E > 1$$

où v est le volume atomique et $n(E_M)$ la densité des états au niveau de Fermi. ΔE est une énergie d'échange par atome et par couples de porteurs de moment magnétique, tout à fait analogue à celle définie plus haut pour les alliages (§ 2). Les métaux ferromagnétiques fer, cobalt et nickel ont des den-

(5) On sait que le moment total comprend dans ce cas une contribution orbitale. Celle-ci n'est pas bloquée par le champ cristallin, parce que les couronnes $4f$ sont assez concentrées sur les noyaux pour sentir uniquement un potentiel à symétrie sphérique. Les couronnes d des impuretés de transition discutées plus haut, étant plus grosses, ont au contraire leur moment orbital bloqué par le champ cristallin.

(6) Parce que, par exemple, la courone $5d$ a deux surfaces nodales sphériques de plus que la couronne $4f$ de la même série de transition.

sités d'états $n(E_M)$ en assez bon accord avec une telle formule.

On voit que le modèle des bandes conduit à une distinction ferro-paramagnétisme, tout à fait analogue à celle faite pour les alliages suivant qu'ils sont porteurs ou non d'un moment magnétique permanent. Les mêmes critères jouent : on n'observera de ferromagnétisme que si la bande d est assez étroite pour avoir une densité assez forte $n(E_M)$.

Des raffinements seraient cependant à apporter à ce modèle pour analyser les couplages antiferromagnétiques, de moments magnétiques d'ailleurs faibles, observés dans des métaux tels que le chrome ou le manganèse. Il faut expliquer également que le fer possède, même au-dessus de son point de Curie un moment magnétique permanent qui semble fortement localisé sur chaque atome. On sait effectivement que le manganèse et le fer ont des anomalies de résistivité du type décrit figure 7a, comme les métaux des terres rares. Le nickel et le cobalt ont au contraire une anomalie de la résistivité électrique $\rho(T)$ schématisée figure 13 :

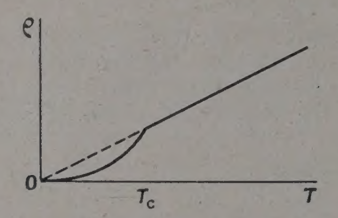


Fig. 13. — Anomalie de la résistivité ρ au-dessous du point de Curie T_c dans le nickel.

contrairement à ce qui se passe dans la figure 7a, les valeurs de ρ au-dessus du point de Curie T_c semblent s'extrapoler à *zéro* pour 0 °K. Ceci est en accord avec l'idée qu'au-dessus de T_c, ρ est due aux phonons, donc proportionnelle à T, et non à un désordre de moments magnétiques atomiques [15].

4.3. Métaux lourds. — Sans entrer dans une discussion approfondie, on peut sans doute distinguer 3 types de phases dans ces métaux [14], [16], correspondant respectivement aux régions A, B et C de la figure 14 :

a) Région A : au début de la série, on observe des métaux ayant les caractères de métaux de *transition*, avec une bande 6d assez étroite qui commence à se remplir (fortes chaleurs spécifiques électroniques et forts paramagnétismes de Pauli, dénotant une forte densité d'états au niveau de Fermi ; structures compactes ou cubique centrée).

b) Région B : les phases de basse température de l'uranium, du neptunium et du plutonium sont complexes, dissymétriques et peu compactes. Ceci suggère un certain caractère covalent, par liaisons correspondant à des bandes hybrides 6d-5f. Ces bandes sont dérivées d'états atomiques assez localisés et doivent donc être assez étroites. On observe effectivement de fortes chaleurs spécifiques électroniques et de forts paramagnétismes de Pauli, comme dans les phases du type A.

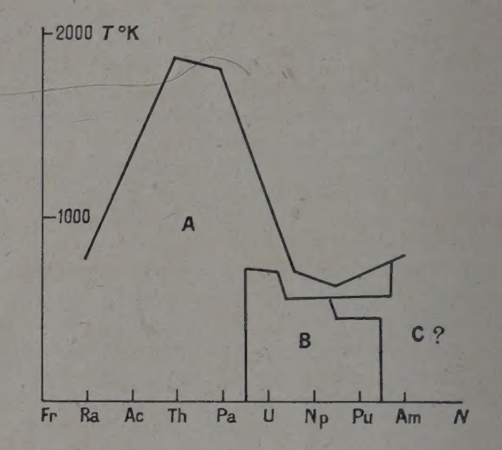


Fig. 14. — Les trois régions A, B, C dans les métaux très lourds. T_f est le point de fusion, N le nombre atomique (En ordonnée, lire T_f au lieu de T).

c) Région C : l'americium et peut-être le plutonium en phase δ (cubique à phase centrée) ont certains caractères qui les rapprochent des métaux des terres rares. Dans cette région, les orbitales 5f sont peut-être devenues assez stables et assez concentrées sur les noyaux pour que, dans chaque atome, certaines de ces orbitales se découplent des orbitales 6d du même atome et des orbitales 5f des atomes voisins. Les électrons situés dans ces orbitales donneraient, à haute température, un paramagnétisme de Langevin. Une étude plus poussée des propriétés magnétiques de ces métaux serait nécessaire pour confirmer cette idée.

En conclusion, on observe un certain parallélisme entre les problèmes posés par les éléments de transition et des terres rares, à l'état pur et à l'état d'impureté. Dans les deux cas, les propriétés magnétiques résultent d'un certain équilibre entre les couplages d'échange, inter ou intra-atomiques, et les causes d'élargissement des énergies, qu'elles soient dues à l'agitation thermique ou à des mécanismes de résonance, inter ou intra-atomiques eux aussi. L'étude des alliages est particulièrement féconde dans ce domaine, parce qu'elle permet d'isoler ou de combiner ces divers facteurs de façons variées.

Manuscrit reçu le 4 mars 1958.

RÉFÉRENCES

[1] Friedel (J.), *Canad. J. Physics*, 1956, **34**, 1190.
[2] Vassel, *C. R. Phys. Chem. Solids*, 1958, sous presse.
[3] Friedel (J.), *Nuovo Cimento*, 1958, sous presse (Conférence de Varenna, 1957).
[4] Cf. Schiff (L. I.), Quantum Mechanics, New-York 1955.
[6] Cf. références dans Görter (C. J.) et al., *Canad. J. Physics*, 1956, **34**, 1181. Schmitt (R. W.) et Jacobs (I. S.), *ibid.*, 1285. Korringa (J.), *ibid.*, 1291.
[6] de Gennes (P. G.) et Friedel (J.), *Phys. Chem. Solids*, 1957 (sous presse).
[7] Meyer (A. J. P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2315.
[8] Owen (J.) et al., *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1501.
[9] Yoshida (K.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 896 ; cf. aussi Kasuya (T.), *Progr. Theor. Phys.*, 1956, **16**, 45, 58.
[10] Pratt (G. W.), *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 53.
[11] Myers (H. P.), *Canad. J. Phys.*, 1956, **34**, 527.
[12] Pugh (E. W.) et al., *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 814.
[13] Friedel (J.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 829.
[14] Friedel (J.), Conférence sur l'énergie atomique, Bombay, 1957 (sous presse).
[15] Mott (N. F.), *Proc. Roy. Soc.*, 1936, A **153**, 699.
[16] Friedel (J.), *Phys. Chem. Solids*, 1956, **1**, 175.

EXTENSION DU SYSTÈME A $^3\Pi_i$ — X $^3\Sigma^-$ DE OH^+

Par S. WENIGER et Mme R. HERMAN,
Observatoire de Meudon.

Résumé. — Dans une décharge de haute tension dans la vapeur d'eau sous faible pression, on a observé, dans le proche ultraviolet, les raies de Balmer de l'hydrogène à nombre quantique principal élevé, le spectre du radical OH et un développement important du spectre de la molécule OH^+ On a étudié la structure de rotation des bandes (1,1) 3 695 Å, (2,2) 3 830 Å et (3,3) 3 958 Å émises par cet ion. On a déterminé expérimentalement les valeurs du dédoublement Λ pour le niveau $^3\Pi$ et la séparation du multiplet et on a donné des valeurs plus précises des constantes de vibration et de rotation.

Abstract. — A strong emission spectrum of the OH^+ molécule together with that of the OH radical and of the H atom, have been photographed in the near ultraviolet. The rotational structure of the (1,1) 3 695 Å, (2,2) 3 830 Å and (3,3) 3 958 Å bands of the $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ transition of OH^+ has been analyzed. The Λ and multiplet splittings of the $^3\Pi$ level have been measured and the values of the vibrational and rotational constants improved.

A. **Généralités.** — Rodebush et Wahl [1] ont observé pour la première fois, à l'aide d'une décharge sans électrodes dans une atmosphère de vapeur d'eau, deux bandes dégradées vers le rouge et dont les longueurs d'onde des têtes sont 3 565 Å et 3 332 Å. Loomis et Brandt [2] ont obtenu, dans les mêmes conditions expérimentales, deux autres bandes à 3 695 Å et 3 983 Å. Ces auteurs ont montré que ces quatre bandes sont émises par OH^+. Elles correspondent aux nombres quantiques de vibration suivants :

(0,0) 3 565 Å, (1,0) 3 332 Å,

(0,1) 3 983 Å et (1,1) 3 695 Å.

Photographiées avec un spectrographe à faible dispersion, ces bandes présentent une structure très complexe. Seuls, des spectres à grande dispersion permettent d'en étudier la structure de rotation. Loomis et Brandt ont donné une analyse détaillée des bandes (0,0), (1,0) et (0,1) et amorcé celle de la bande (1,1). Ils ont montré qu'elles provenaient de la transition électronique $^3\Pi$ — $^3\Sigma$ et que le niveau $^3\Pi$ s'approche du cas a de Hund pour de faibles valeurs du nombre quantique de rotation K et du cas b pour des valeurs élevées de K. Des faits semblables ont été signalés par d'autres auteurs [3] et [4]. Chaque branche intense possède, pour une valeur de K donnée, trois raies correspondant aux trois composantes du terme $^3\Pi$.

B. **Données expérimentales.** — Le tube à décharge utilisé est représenté sur la figure 1. Il est analogue à celui employé par Humphreys [5] pour exciter le spectre atomique de l'hydrogène. Le dispositif est constitué par un tube Chalonge, muni de deux électrodes supplémentaires E_3 et E_4 perpendiculaires à l'axe du tube. Le tube à décharge est relié à l'ampoule contenant de l'eau parl'intermédiaire d'un robinet R. Pour abaisser la tension de la vapeur d'eau, l'ampoule est plongée dans un réfrigérant. La pression varie entre quelques dixièmes et quelques centièmes de mm de mercure. Le tube à décharge est excité par un courant de haute tension redressée (2 000-3 000 V, 500 mA). Pour une pression de quelques centièmes de mm de mercure, la couleur de la décharge est violacée dans les branches latérales du tube ; cette lumière contient le spectre secondaire de l'hydrogène. Dans le capillaire, la lumière est rouge ; son intensité augmente avec la densité de courant. Elle comporte l'émission des raies de Balmer et des bandes dues aux molécules OH et OH^+. Pour photographier la décharge, on a utilisé un spectrographe Hilger E_1, ouvert à F/15 et un spectrographe à réseau concave de 6,4 m de distance focale, donnant une dispersion de 2 Å/mm environ dans le premier ordre.

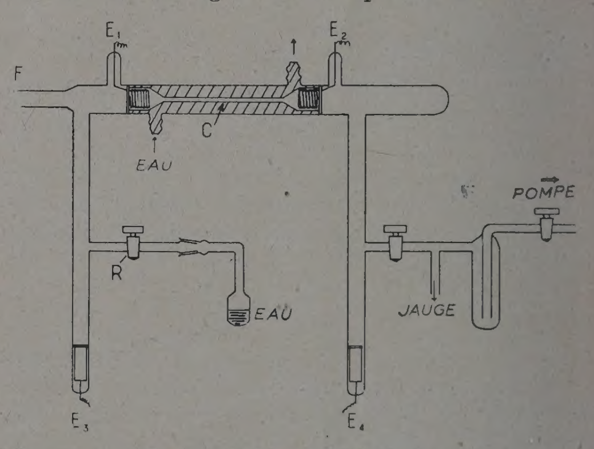


FIG. 1. — Schéma du tube à décharge. E_1, E_2, E_3, E_4 : électrodes. F : fenêtre en quartz. R : robinet à fuite.

C. **Résultats.** — Nous avons retrouvé la structure déjà observée par Loomis et Brandt. De plus, nos mesures ont permis de compléter celle de la bande (1,1) 3 695 Å et d'analyser les bandes (2,2) 3 830 Å et (3,3) 3 958 Å. Les fréquences des raies de la bande (1,1) ont été calculées par combinaison entre les fréquences des raies des bandes (0,0), (0,1) et (1,0) étudiées précédemment [2]. On a ainsi :

$$\nu(K)\ (1,1) = [\nu(K)\ (1,0) - \nu(K)\ (0,0) + \nu(K)\ (0,1)].$$

Les fréquences des bandes (2,2) et (3,3) ont été calculées de la façon suivante :

Pour K = constant, la différence de fréquence des raies entre les bandes (0,0) et (1,1) est, en première approximation

$$\nu(K) = \omega_e'' - 2\,\omega_e''\,x_e'' - \omega_e' + 2\,\omega_e'\,x_e'.$$

Entre les bandes (1,1) et (2,2) elle est :

$$\nu(K) = \omega_e'' - 4\,\omega_e''\,x_e'' - \omega_e' + 4\,\omega_e'\,x_e'$$

et entre les bandes (2,2) et (3,3)

$$\nu(K) = \omega_e'' - 6\,\omega_e''\,x_e'' - \omega_e' + 6\,\omega_e'\,x_e'.$$

L'intervalle entre les bandes (0,0) et (1,1) est fourni par l'observation de Loomis et Brandt, ceux entre (1,1) et (2,2) et entre (2,2) et (3,3) ont été déterminés par nous.

Les tableaux ci-dessous donnent les nombres d'onde, observés et calculés, des composantes des diverses branches des bandes (1,1), (2,2) et (3,3) de OH^+ ainsi que leurs intensités dans une échelle arbitraire. Les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre de fois que la fréquence a été comptée ; la lettre *d* indique que la raie est diffuse, la lettre *b* signifie que la raie de rotation est masquée par une raie atomique intense.

TABLEAU I

Branches de la bande (1,1)

K	R_3 $\nu_{calc.}$	R_3 $\nu_{mes.}$	Int.	R_2 $\nu_{calc.}$	R_2 $\nu_{mes.}$	Int.	R_1 $\nu_{calc.}$	R_1 $\nu_{mes.}$	Int.
2							26 964,8	26 964,2(2)	40
3	27 056,1	27 055,0(2)	33				978,8	978,8(2)	40
4	051,1	050,1	10 d	27 022,3	27 021,1(2)	20	983,3	983,2	10 d
5	038,8	040,0	12 d	013,3	012,1	12 d	979,9	978,8(2)	40
6	020,4	021,1(2)	20	26 997,6	26 997,5	10 d	969,3	968,8	13
7	26 996,0	26 997,5(2)	10 d	976,0	976,0	11	950,9	950,9(3)	22 d
8	964,9	964,2(2)	40	946,7	946,5	10	925,4	927,0(2)	12 d
9	927,6	927,0(2)	12 d	910,7	910,0	12	893,6	893,7	12
10	882,4	882,4(2)	10 d	867,8	867,9	8	847,4	847,0	13
11	831,5	831,4	8 d	817,6	817,2	15	801,2	800,6	18
12	772,3	771,2	12	759,8	759,4	7 d	745,6		
13	706,6	707,8(2)	11 d	694,1	694,1	7 d	681,8	681,2(2)	40
14	632,9			621,3	621,9(2)	15 d	610,1	610,1(2)	11 d
15	551,5	552,2(2)	22	540,0	539,6	8 d	530,4	529,6(2)	20
16	462,8	462,0	10 d	451,3	451,0(2)	15 d	442,6	440,8(2)	32
17	369,4	369,2	10	354,3	353,2	11	346,4	346,0	14 d
18	245,0	244,3	15	248,5	247,1	15 d	240,8	240,3	10
19	136,2	136,7(2)	40	133,1	131,1(2)	40	127,2	126,7	11
20	034,4	034,9(2)	11 d	009,1			004,4	003,5(2)	12 d
21	25 880,0	25 880,3	10	25 876,4	25 878,0(3)	19	25 872,6	25 872,5	8

K	P_3 $\nu_{calc.}$	P_3 $\nu_{mes.}$	Int.	P_2 $\nu_{calc.}$	P_2 ν_{mes}	Int.	P_1 $\nu_{calc.}$	P_1 $\nu_{mes.}$	Int.
4	26 835,7	26 835,4	16						
5	775,8	776,3	11						
6	708,0	707,8(2)	11 d						
7	634,5			26 609,2	26 610,1(2)	11 d	26 576,4	26 575,7	10
8	555,7	554,1	10	533,2	532,6	10 d	503,2	503,6	14
9	470,8	470,6	10	452,1	451,0(2)	15 d	426,6	426,4	10
10	380,9	380,8	15	363,1	362,7	10 d	342,1	341,6	12 d
11	285,0	283,7	12	268,3	268,1	11	251,9	251,7	15
12	183,2	182,9	12 d	168,3	167,9	10	150,0	149,2	8
13	075,2	074,8	16	061,6	061,2	18	045,6	044,8	14
14	25 961,1	25 961,0(2)	15	25 948,5	25 948,2	15	25 934,6	25 933,6	15
15	840,5	838,5	15	829,2	829,7	15	816,7	816,9(2)	20
16	713,9	713,6	15	702,8	703,3	10	691,9	691,1(3)	14 d
17	580,9	580,8	15	570,1	569,8	17	560,5	560,7(2)	20
18	441,4	444,6(2)	30	430,3	430,6	20	421,8	423,2(2)	25
19	295,8	296,0	32 b	283,9	282,9	10	276,5	276,7(2)	30
20	144,2	143,3	13	129,5	130,4	20	124,0	123,7	10
21	24 972,4	24 972,2	15	24 970,1	24 970,0	20	24 963,8	24 963,9	15

K	Q3 $\nu_{calc.}$	Q3 $\nu_{mes.}$	Int.	Q2 $\nu_{calc.}$	Q2 $\nu_{mes.}$	Int.	Q1 $\nu_{calc.}$	Q1 $\nu_{mes.}$	Int.
2	26 996,7	26 997,9	15 d	26 949,4	26 950,9(3)	22 d	26 882,3	26 882,4(2)	10 d
3	970,2	971,0	6 d	927,4	927,7	15 d	871,7	871,8	12
4	937,5	937,1	13	899,5	899,4(2)	16 d	852,3	853,7	18 d
5	898,8	899,4(2)	16 d	865,3	864,7	15	826,7	827,0(2)	22 d
6	854,6	855,5	18 d	825,2	827,0	22 d	792,5	792,5	17
7	805,7	805,6	18	778,9	778,4	16	750,8	750,5(2)	20
8	750,5	750,5(2)	20	725,8	725,8	16	701,9	701,4	15
9	689,7	689,0	12	667,6	667,1(2)	25	646,0	645,8	15
10	622,1	621,9(2)	15 d	602,2	602,3	14	583,0	581,8(2)	40
11	548,3	547,5	15	530,2	529,6	20	512,6	512,1(2)	20 d
12	467,7	467,1	15	451,8	451,0(2)	15 d	435,3	435,6	15
13	380,5	380,8(2)	15	367,6	367,5	20	350,8	350,6(2)	21
14	286,1	287,4(2)	40				258,7	257,8	17
15	184,8	185,1	12	160,3	160,0(2)	23	159,5	160,0	23
16	076,2	075,9	18	057,7	057,9	21	052,9	052,2	17 d
17	25 960,5	25 961,0(2)	15	25 944,0	25 943,6(2)	20	25 938,7	25 938,4	17
18	837,1	836,8	15	821,7	822,1(3)	27 d	816,6	816,9(2)	20
19	705,6	705,9	40 b	691,6	691,1(3)	14 d	687,0	686,4(2)	25 d
20	566,2	565,8	10	553,2			549,0	549,3	6
21	419,0	417,2(2)	35	406,5	406,8	20	403,2	402,6	20
22	264,0	265,1(2)	16 d	252,1	252,3(2)	10	249,4	250,2	10 d
23	098,0	098,4(2)	10	088,4	089,5(2)	40	086,8		
24	24 923,9	24 922,6	12	24 915,3	24 915,3	14	24 915,3	24 915,3(2)	14
25	737,2	737,3(2)	20	733,9	733,9(2)	16	733,7	733,9	16

TABLEAU II

BRANCHES DE LA BANDE (2,2)

K	R3 $\nu_{calc.}$	R3 $\nu_{mes.}$	Int.	R2 $\nu_{calc.}$	R2 $\nu_{mes.}$	Int.	R1 $\nu_{calc.}$	R1 $\nu_{mes.}$	Int.
3	26 127,7	26 128,0	9	26 095,0	26 098,0	9 d	26 049,1	26 049,9	12
4	122,5	121,8	10	089,9	089,5	10	051,0	051,3	13
5	107,4	107,0	10 d	078,4	079,0	12	044,2	044,8(2)	14
6	085,6	085,2	16	059,3	059,5	19	031,4	031,6	10
7	056,5	056,0	15	033,9	034,9(2)	11 d	008,8		
8	022,1	022,7(2)	20	001,3	001,5	12	25 980,0	25 980,8(3)	35
9	25 981,3	25 980,8(3)	35				945,9	947,0	11
10									
11	876,3	878,0(3)	19	25 857,9	856,9	12	841,9	841,7(2)	12
12	811,8	810,0(2)	40	796,3	795,2(2)	50	782,0	783,4	12
13	742,1			725,8	724,1	10	713,5	713,6(2)	15
14	663,6	664,0	10	648,1	648,6	10	636,9	634,8(2)	35
15	577,4	576,7	12	561,8	560,7(2)	20	552,2		
16	484,2	483,9	12	468,0	466,1(2)	20	459,2	460,0(2)	35
17	383,0	383,0	30	366,6	366,7(2)	25	357,6	356,8	20
18	273,8	273,7(2)	20	252,6	252,3	10	245,5	244,1	12
19	156,6	156,3	28	132,0	132,7	20	126,2	127,0(2)	30
20	031,4	032,1	20	001,8	001,1(3)	30	24 997,1	24 996,7	13
21	24 898,6	24 899,1(2)	20	24 862,8	862,4	16	859,0	860,0	12
22	757,6	756,2	12	716,9	716,9(2)	40	716,5	716,9	40

K	P3 $\nu_{calc.}$	P3 $\nu_{mes.}$	Int.	P2 $\nu_{calc.}$	P2 $\nu_{mes.}$	Int.	P1 $\nu_{calc.}$	P1 $\nu_{mes.}$	Int.
2	26 023,1	26 022,7(2)	20	25 975,8	25 976,4(2)	10	25 932,6	25 932,5(2)	15
3	25 975,7	25 976,4	10	932,7	932,5(2)	15	890,4	890,3	12 d
4	921,8	921,6	10	882,5	882,1	10	842,2	841,7(2)	12
5	861,8	863,1	12	825,4	826,0	15	787,2	787,8	10
6	795,0	795,0(2)	50	762,3	762,3	20	725,8	725,5	15
7	721,7	722,0	8	692,8	691,1(3)	14 d	657,6		
8	642,6	642,7(2)	30	616,6	616,7	17	584,4	583,8	12
9	556,2		20				506,3	505,0	10 d
10	465,5	466,1(2)	20	442,6	444,6(2)	30	421,1	423,2(2)	25
11	368,4	366,7(2)	25	348,5	347,4	50 b	328,6	324,7	50 b
12	264,6	265,1(2)	16 d	247,6	247,1	15	228,4	228,2	18
13	155,5	154,0(2)	15	139,3	139,0(2)	30	121,8	122,5(3)	20
14	039,5	038,6	10	024,5	024,2(2)	12	009,3	009,8(3)	40
15	24 916,4	24 917,6	20	24 903,3	24 902,7	12	24 890,4	891,9	20
16	788,2	788,4(2)	40	774,2	774,5	18	762,6	762,2	16

		Q_3			Q_2			Q_1	
K	$\nu_{calc.}$	$\nu_{mes.}$	Int.	$\nu_{calc.}$	$\nu_{mes.}$	Int.	$\nu_{calc.}$	$\nu_{mes.}$	Int.
2	26 071,7	26 070,8	12	26 027,5	26 027,3	10 d	25 974,5	25 974,2(3)	45
3	047,5	046,9	9	005,9	003,5(2)	12 d	956,3	957,2	12
4	015,0	014,3	12	25 977,9	25 979,3(2)	35	932,9	932,5	15
5	25 975,0	25 974,2(3)	45	942,3	943,6(2)	20	902,4	903,0	10
6	929,0	928,7	11	900,9	899,5	10	865,5	867,0	12
7	878,6	878,0(3)	19	852,8	852,4	19	821,9	822,1(3)	27 d
8	821,1	822,1(3)	27 d	798,1	799,3	20	771,2	768,6	20 d
9	758,4	757,9	25	737,7	738,3	22	712,1	711,6	10
10	687,9	686,4(2)	25 d	670,0	668,7	20	645,3	645,6	15
11	611,3	610,8(2)	35	594,7	595,1	12	572,8	570,8	10 d
12	527,7	528,2	28	512,5	511,8	10 d	493,3	493,2	15
13	437,3	438,1	28	421,6	423,2(2)	25	405,8	406,8(2)	20
14	339,4	339,2	17	323,9	324,7(2)	50 b	310,6	312,5	17
15	234,3	235,7	60 b	219,1	217,4	18 d	208,8	208,5	20
16	121,8	122,5(2)	20	107,3	107,2	15	097,0	098,4	10
17	002,1	001,1(3)	30	24 988,2	24 987,6(2)	35	24 979,8	24 980,5(2)	22
18	24 874,3	24 874,7	22	865,1	864,0	20 d	854,1	853,6(2)	40
19	738,2	737,3(2)	20	723,8	723,9(2)	40	718,9	717,4(2)	40

TABLEAU III

Branches de la bande (3,3)

		R_3			R_2			R_1	
K	$\nu_{calc.}$	$\nu_{mes.}$	Int.	$\nu_{calc.}$	$\nu_{mes.}$	Int.	$\nu_{calc.}$	$\nu_{mes.}$	Int.
4	25 253,9	25 254,5	10	25 217,5	25 217,4	11 d	25 178,7	25 181,0	75 b
5	235,9	235,7	70 b	203,5	204,4	15	168,5	169,5	8 d
6	210,8	209,8	10	181,0	181,0	70 b	153,4	154,0(2)	15
7	177,0	176,0	18	151,8	150,9(2)	12 d	126,7	127,0(2)	30
8	139,4	139,0(2)	30	115,9	116,7	25	25 094,7	095,7(2)	33
9	095,0	095,7(2)	30	075,3	074,7	20	058,2	056,8	25 d
10	041,2	040,9(2)	30	018,7	018,4	25	002,6	001,1(3)	30
11	24 981,1	24 980,5(2)	22	24 958,2	24 958,2	16	24 942,5	24 942,0(2)	30
12	911,4	911,5	13 d	892,7	892,0	20 d	878,5	877,6(2)	42
13	837,6	837,5(2)	30	817,5	818,2	22 d	805,2		
14	754,2	754,9	25	734,9	733,9	20	723,6	723,9(2)	40

		P_3			P_2			P_1	
K	$\nu_{calc.}$	$\nu_{mes.}$	Int.	$\nu_{calc.}$	$\nu_{mes.}$	Int.	$\nu_{calc.}$	$\nu_{mes.}$	Int.
4	25 067,9	25 067,1	16	25 023,9	25 024,2(2)	12	24 989,6	24 991,1	10
5	007,7	006,8	13	24 967,6	24 967,4	10	932,9	932,2	20
6	24 942,1	24 942,0(2)	30	905,4	904,7	20	870,2	871,5	10
7	868,9	869,7	15	836,3	835,6(2)	30	799,8	799,2	30
8	789,4	789,9	30	760,0			725,5	726,0	15

		Q_3			Q_2			Q_1	
K	$\nu_{calc.}$	$\nu_{mes.}$	Int.	$\nu_{calc.}$	$\nu_{mes.}$	Int.	$\nu_{calc.}$	$\nu_{mes.}$	Int.
2	25 213,5	25 213,9(2)	30	25 165,7	25 166,3	20	25 121,8	25 122,5(3)	20
3	184,5	186,2	10	144,3	144,9	30	100,9	100,3	30
4	150,0	150,9(2)	12 d	116,2	116,7(2)	25	072,6	072,8(2)	20
5	110,0	110,5	20	079,3	078,8(2)	25	038,1	038,6(2)	10
6	063,5	063,2(2)	22	036,6	037,0(2)	30	24 998,5	24 998,5	10
7	011,6	011,7	15	24 986,7	24 985,3(2)	20	953,0	951,2(2)	15
8	24 952,1	24 951,2	15	930,3	931,1	18	900,4	899,1(2)	20
9	887,4	886,7	22	867,9	866,5	30	838,2	837,5(2)	30
10	813,9	815,3(2)	25	797,9	797,6	20 d	767,5	766,3(2)	40

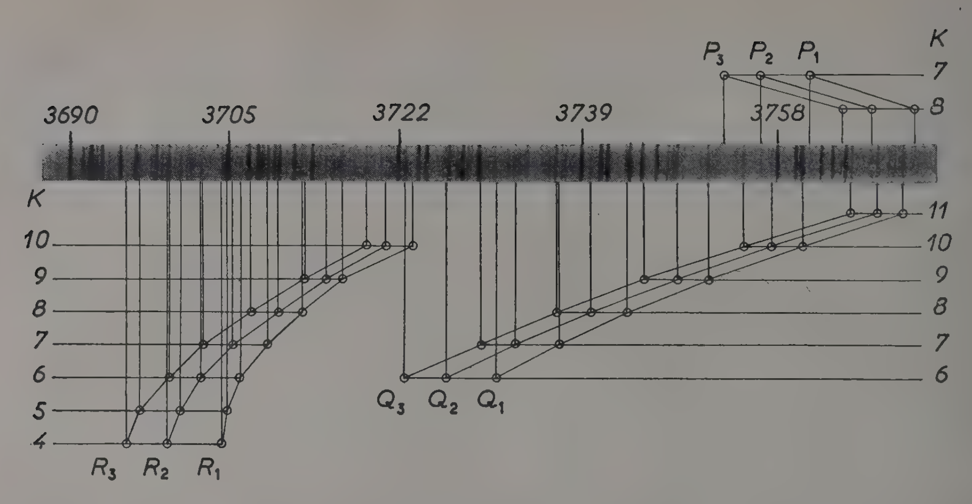


Fig. 2. — Ce spectre montre les différentes branches de la bande (1,1) 3 695 Å. Les raies fortes sont relatives à la bande (0,0) 3 565 Å.

Fig. 3. — Ce spectre montre la structure de rotation de la bande (2,2) 3 830 Å. Les raies intenses sont dues aux bandes (0,0) et (1,1).

Les figures 2, 3 et 4 illustrent une partie de notre analyse rotationnelle dans divers domaines spectraux.

RÉPARTITION D'INTENSITÉ. — La courbe I de la figure 5 montre la répartition d'intensité (estimée) dans la bande (0,0) (branche Q_3), elle est comparée

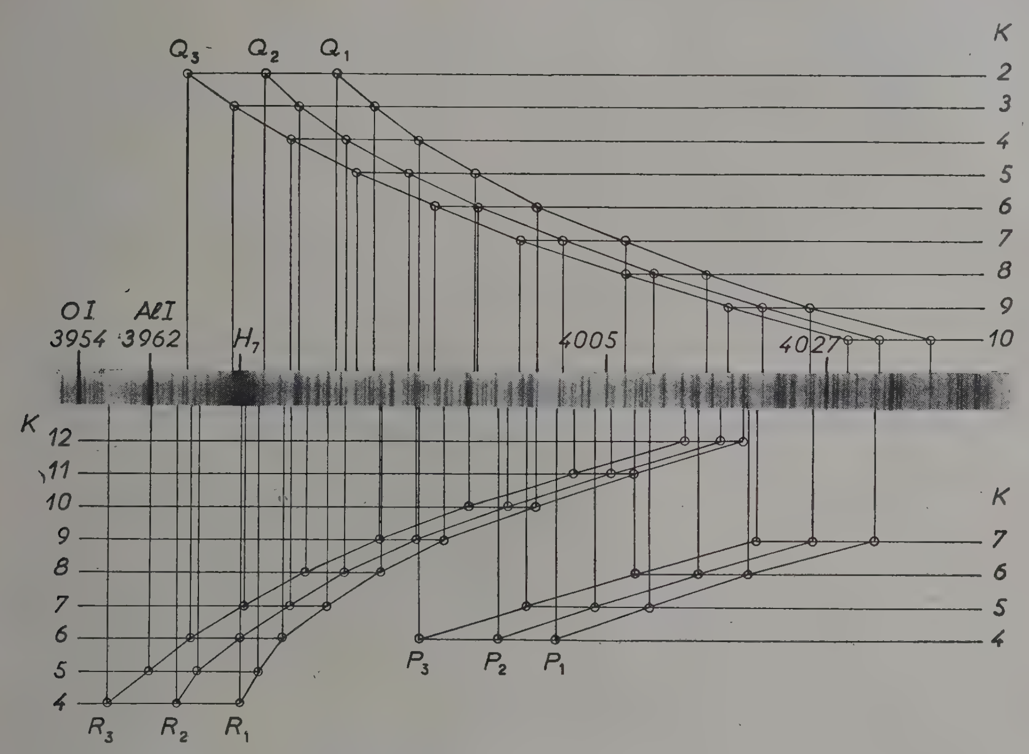


FIG. 4. — Cette reproduction concerne la bande (3,3) 3 958 Å. Les raies intenses appartiennent surtout à la bande (1,0) 3 983 Å.

à celle donnée par Loomis et Brandt (courbe II). Le développement des raies de rotation est plus grand dans notre cas ; la répartition d'intensité montre que la température apparente de rotation est plus élevée dans notre expérience que dans celle de Loomis et Brandt.

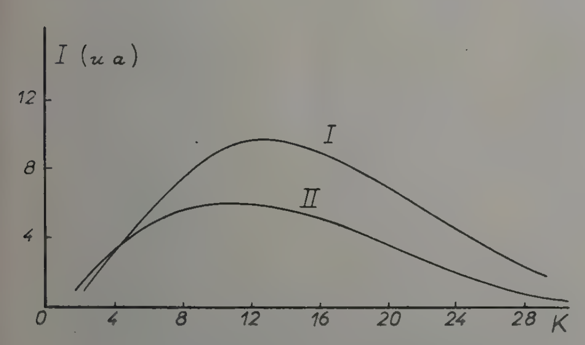


FIG. 5. — Répartition d'intensité expérimentale dans la branche Q_3 de la bande (0,0) 3 565 Å.

D. **Structure fine de l'état initial $^3\Pi$.** — 1) DÉDOUBLEMENT Λ. — Pour un nombre quantique de rotation K donné, le terme $^3\Pi$ a deux composantes, Π_a et Π_b. Les branches Q partent du

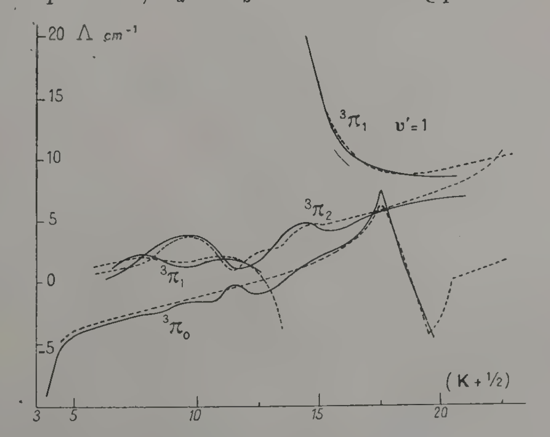


FIG. 6. — Dédoublement Λ pour $v' = 1$ du niveau $^3\Pi$.

sous-niveau Π_a et les branches P et R du sous niveau Π_b. La valeur du *dédoublement* Λ, s'obtient par des relations de combinaison. On a :

$$\Delta\nu_{iba}(K + 1/2) = 1/2[\Delta_1 F'_{iba}(K) - \Delta_1 F'_{iab}(K + 1)],$$

où $i = 1, 2, 3$ pour $^3\Pi_2$, $^3\Pi_1$ et $^3\Pi_0$ respectivement et $F'(K)$ est la valeur du terme rotationnel.

Les courbes de la figure 6 illustrent la variation du dédoublement Λ avec $(K + 1/2)$ pour $v' = 1$.

Les valeurs du dédoublement Λ, déduites des fréquences de la bande (1,1) observées ici (courbe en trait plein), ont été comparées à celles obtenues par Loomis et Brandt, à partir de la bande (1,0) (courbe en trait discontinu). On voit que l'accord est satisfaisant. On observe une forte perturbation au niveau $v' = 1$ pour $K = 13$ (branche $^3\Pi_1$).

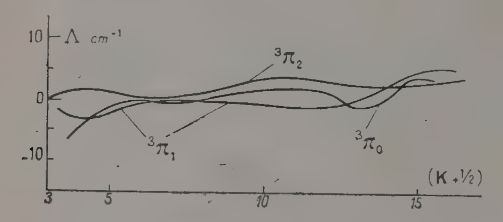


FIG. 7. — Dédoublement Λ pour $v'' = 2$ du niveau $^3\Pi$.

La figure 7 montre le dédoublement Λ pour $v' = 2$. Les légères variations observées sont dues à l'incertitude des mesures.

2) SÉPARATION DU MULTIPLET. — La séparation entre les composantes de l'état $^3\Pi$ s'exprime par la constante A qui figure dans la formule générale donnant la valeur du terme $^3\Pi$. On a :

$$T = C^{te} + A\Lambda\Sigma + B_v[J(J+1) - \Omega^2] + D_v[\ldots]$$

$J = K + 1$ pour $^3\Pi_2$ $\quad \Omega = 2$ pour $^3\Pi_2$

$J = K$ pour $^3\Pi_1$ $\quad \Omega = 1$ pour $^3\Pi_1$

$J = K - 1$ pour $^3\Pi_0$ $\quad \Omega = 0$ pour $^3\Pi_0$

$\Sigma = 1$ pour $^3\Pi_2$

$\Sigma = 0$ pour $^3\Pi_1$

$\Sigma = -1$ pour $^3\Pi_0$

En omettant la constante, les trois composantes du triplet $^3\Pi$ ont, en fonction de K, des valeurs données dans le tableau IV.

TABLEAU IV

K	$^3\Pi_0$	$^3\Pi_1$	$^3\Pi_2$
1	$-A$	$0 + B$	$A + 2B$
2	$-A + 2B$	$5B$	$A + 8B$
3	$-A + 6B$	$11B$	$A + 16B$
4	$-A + 12B$	$19B$	$A + 26B$
5	$-A + 20B$	$29B$	$A + 38B$
6	$-A + 30B$	$41B$	$A + 52B$
7	$-A + 42B$	$55B$	$A + 68B$
8	$-A + 56B$	$71B$	$A + 86B$
9	$-A + 72B$	$89B$	$A + 106B$
10	$-A + 90B$	$109B$	$A + 128B$

D'après ce tableau on voit que :

$$^3\Pi_2(1) - {}^3\Pi_1(1) = {}^3\Pi_1(1) - {}^3\Pi_0(1) = A + B$$

$$^3\Pi_2(2) - {}^3\Pi_1(2) = {}^3\Pi_1(2) - {}^3\Pi_0(2) = A + 3B, \text{ etc.}$$

Les valeurs de A déterminées à partir des différentes bandes varient entre -68 cm⁻¹ et -82 cm⁻¹ pour $^3\Pi_2 - {}^3\Pi_1$ et entre -58 cm⁻¹ et -62 cm⁻¹ pour $^3\Pi_1 - {}^3\Pi_0$.

Loomis et Brandt trouvent :

$$A = -66 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } {}^3\Pi_1 - {}^3\Pi_0$$

et

$$A = -97 \text{ cm}^{-1} \text{ pour } {}^3\Pi_2 - {}^3\Pi_1$$

et pensent qu'il y a un désaccord important.

E. **Constantes de vibration et de rotation.** — Loomis et Brandt ont essayé de déterminer ω'_e, $\omega'_e x'_e$, ω''_e, $\omega''_e x''_e$ à partir des constantes de rotation B et D. Ils ont trouvé des valeurs qu'ils considèrent douteuses. Nous avons repris leurs tableaux concernant $\Delta_2 F''_2$ et $\Delta_2 F'_2$ et déterminé B, en portant en abscisses $(K + 1/2)^2$ et en ordonnées $\dfrac{\Delta_2 F}{K + 1/2}$.

Par cette méthode, nous trouvons des valeurs différentes de celles trouvées par Loomis et Brandt, surtout pour les constantes du niveau supérieur. Le tableau V permet de comparer leurs valeurs aux nôtres.

TABLEAU V

	LOOMIS ET BRANDT	AUTEURS
B''_0	16,427 cm⁻¹	16,410 cm⁻¹
B''_1	15,695 cm⁻¹	15,683 cm⁻¹
α''	0,732 cm⁻¹	0,727 cm⁻¹
D''_0	— 1,931.10⁻³ cm⁻¹	— 1,802.10⁻³ cm⁻¹
D''_1	— 1,878.10⁻³ cm⁻¹	— 1,787.10⁻³ cm⁻¹
β''	+ 0,053.10⁻³ cm⁻¹	+ 0,015.10⁻³ cm⁻¹
B'_0	13,222 cm⁻¹	13,315 cm⁻¹
B'_1	12,381 cm⁻¹	12,462 cm⁻¹
α'	0,841 cm⁻¹	0,853 cm⁻¹
D'_0	— 1,782.10⁻³ cm⁻¹	— 2,120.10⁻³ cm⁻¹
D'_1	— 1,798.10⁻³ cm⁻¹	— 2,080.10⁻³ cm⁻¹
β'	— 0,016.10⁻³ cm⁻¹	+ 0,040.10⁻³ cm⁻¹
B''_e	16,793 cm⁻¹	16,774 cm⁻¹
D''_e	— 1,957.10⁻³ cm⁻¹	— 1,810.10⁻³ cm⁻¹
B'_e	13,642 cm⁻¹	13,742 cm⁻¹
D'_e	— 1,782.10⁻³ cm⁻¹	— 2,140.10⁻³ cm⁻¹
ω'_e	2 387 cm⁻¹	2 202 cm⁻¹
ω''_e	3 111 cm⁻¹	3 229 cm⁻¹
$\omega'_e x'_e$	200 cm⁻¹	108 cm⁻¹
$\omega''_e x''_e$	73 cm⁻¹	131 cm⁻¹

Avec nos valeurs de $\omega_e x_e$, la seconde différence des nombres d'onde des bandes dans la séquence $\Delta v = 0$ serait de $2 \times 29 = 58$ cm⁻¹. Nos mesures fournissent 60 cm⁻¹.

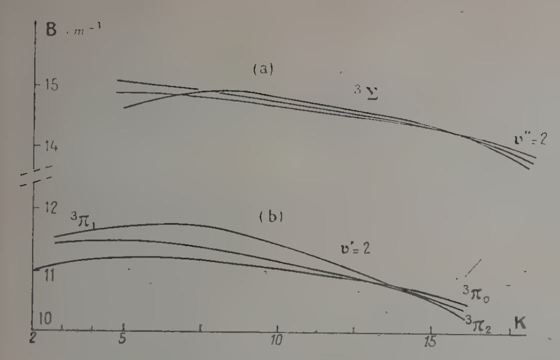


Fig. 8. — Valeurs de B_v en fonction de K.

La variation avec K de la constante de rotation B, pour $v' = 2$ et $v'' = 2$ est illustrée par la figure 8.

Les courbes de la figure 8*a* montrent que les valeurs de B″ relatives aux composantes de l'état final $^3\Sigma$ sont pratiquement confondues ; elles ne dépendent donc pas de la structure fine du terme $^3\Sigma$ et ne varient que lentement avec K. Les courbes de la figure 8*b* concernent les constantes B' de l'état supérieur $^3\Pi$. On voit que les valeurs de B' dépendent fortement des composantes du terme $^3\Pi$.

Manuscrit reçu le 26 mars 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Rodebush (W. H.) et Wahl (M. H.), *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 696.
[2] Loomis (F. W.) et Brandt (W. H.), *Phys. Rev.*, 1936, **49**, 55.
[3] Naudè (S. M.), *Proc. Roy. Soc.*, 1932, A, **196**, 114.
[4] Pearse (R. W. B.), *Proc. Roy. Soc.*, 1930, A, **129**, 328.
[5] Humphreys (C. J.), *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1953, **5**, n° 1.

ÉTUDE CRITIQUE DE LA MESURE VISUELLE DE LA BIREFRINGENCE ACOUSTIQUE

Par J. BADOZ,
École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles, 10 rue Vauquelin, Paris.

Résumé. — Une onde ultrasonore traversant un liquide visqueux produit une anisotropie optique (effet Lucas) dont l'amplitude suit celle du gradient de vitesse dans l'onde sonore.
Les méthodes de mesures de biréfringence, visuelles, classiques, ne peuvent donc s'appliquer et V. Zvetkov, Mindlina et Makarov ont proposé une méthode nouvelle.
La sensibilité, la précision et la justesse de cette méthode sont étudiées ici théoriquement et expérimentalement. On examine, en particulier, l'influence importante de l'inclinaison des rayons lumineux de mesure sur les plans de l'onde sonore et celle de la diffraction de la lumière par les ultra-sons
La limite de sensibilité de la méthode est de l'ordre de 3 à 4.10^{-4} λ : la précision n'est que de 10 % pour des différences de marche de 3 à 4.10^{-3}.λ ; elle n'atteint 1 % que pour des différences de marche 10 fois plus grandes. Les mesures absolues sont difficiles sinon impossibles en raison des nombreuses causes d'erreurs systématiques.

Abstract. — Ultrasonic waves in viscous liquids, produce optique anisotropy (Lucas effect). The amplitude of this anisotropy varies like the velocity gradient in the U. S. wave.
Ordinary, visual, methodes of measurements of birefringence cannot be used. V. Zvetkov, Mindlina and Makarov proposed a new one.
Sensitivity, precision, accuracy of this method are here theorically and experimentally studied. Importance of the angle of light rays with U. S. planes and of light diffraction by U. S. waves is pointed out.
Sensitivity limits of this method is 3 or 4.10^{-4} λ : precision is only 10 % when optical path is 3 or 4.10^{-3} λ and 1 % or 3 or 4.10^{-2} λ. Inavoidable constant errors or bias disturb absolute measurements.

1. **Une onde ultrasonore**, progressive, plane, se propageant dans certains liquides visqueux, produit une anisotropie optique.

L'expression de cette biréfringence a été donnée par R. Lucas [1]

$$\Delta n = M.\eta.\frac{2\Pi\nu}{V}\sqrt{2\varpi/\rho.V}.\sin 2\Pi\nu\left(t-\frac{x}{V}\right) \qquad (I)$$

où ν, est la fréquence des ultrasons utilisés, V, leur vitesse dans le liquide, ϖ, l'intensité acoustique, M est la constante de Maxwell du liquide, η sa viscosité et ρ, sa masse spécifique.

1.1) Conséquences de la formule (I).

— En un point donné du champ sonore, la biréfringence varie périodiquement dans le temps avec la fréquence, ν, des ultrasons.

— A un instant donné, la biréfringence est répartie périodiquement dans l'espace, une région de biréfringence positive est distante d'une région de biréfringence négative d'une demi-longueur d'onde sonore.

Remarques. — A un instant donné, l'indice du liquide varie également périodiquement dans l'espace. La figure 1 représente la répartition de la pression sonore, de la biréfringence et de l'indice dans l'espace. L'indice et la biréfringence étant déphasés de Π/2.

1.2) A un instant donné le liquide soumis aux ultrasons se présentera donc comme un milieu uniaxe, d'axe confondu avec la direction de propagation du son, périodiquement positif et négatif. Le long de tout rayon lumineux contenu dans un

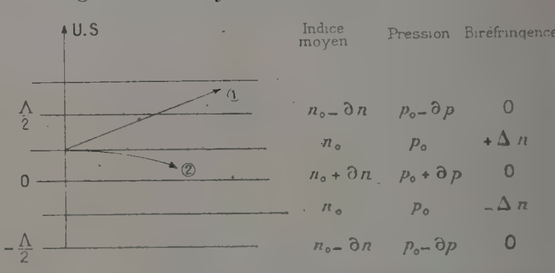


Fig. 1. — U. S. = direction de propagation des ultra-sons.

plan sonore la différence de marche introduite entre la vibration extraordinaire et la vibration ordinaire est constante.

Nous appellerons valeur moyenne de la biréfringence sa valeur « efficace », déduite de l'expression (I). A cette biréfringence moyenne correspond une différence de marche moyenne $\Delta_{moy} = \Delta n_{moy}.y$ (où y est l'épaisseur du liquide traversé). Cette différence de marche moyenne se définit aussi comme la valeur « efficace » de la différence de marche optique instantanée, le long d'un rayon lumineux parallèle aux plans sonores.

1.3) Ordre de grandeur des différences de marches moyennes pratiquement réalisables. — Si, avec un liquide aussi visqueux que l'huile de ricin, il est possible d'obtenir des différences de marche de l'ordre de 4.10^{-2} λ (ν = 3,5 MHz, ϖ = 0,025 watt/cm²) pour la plupart des liquides la différence de marche reste inférieure à 10^{-3} λ (cinnamate d'éthyle : Δ = 6.10^{-4} λ dans les conditions précédentes) [2].

2. Méthodes de mesures visuelles de la biréfringence acoustique.

— De nombreuses méthodes ont été proposées pour la mesure de faibles différences de marche statiques. La méthode de Senarmont est une des plus sensibles et précises : la lumière elliptique émergeant de la substance biréfringente étudiée est transformée en lumière rectiligne par une lame quart d'onde convenablement disposée. La détermination de l'azimut de la vibration rectiligne permet de calculer la différence de marche introduite par la matière étudiée. Une rotation de 1/100 de degré correspond à une différence de marche de $0,55.10^{-4}$ λ.

Cependant, cette méthode ne peut être transposée directement à la mesure des différences de marche dues à la biréfringence acoustique. En effet, la biréfringence en un point du liquide, varie dans le temps comme sin 2Πν t et à un instant donné, change d'un point à un autre comme sin $2\Pi x/V$, (x est l'abscisse du point considéré le long de la direction de propagation du son, V est la vitesse du son). La lumière qui sort de la cuve est donc d'ellipticité variable dans un même plan d'onde lumineux et dans le temps (§ 1.1).

Elle ne peut être transformée par une lame quart d'onde en une vibration rectiligne d'azimut bien déterminé.

2.1) Zvetkov, Mindlina et Makarov [3/4] ont proposé d'éclairer la cuve avec de la lumière modulée à la fréquence des ultrasons. Une cellule de Kerr alimentée avec la tension de haute fréquence qui sert aussi à la production des ultrasons constitue le stroboscope.

Les deux demi-champs de l'analyseur à pénombre apparaissent striés de bandes claires sur lesquelles s'effectue la compensation.

La sensibilité et la précision de cette méthode sont inférieures à celles de la même méthode appliquée à la mesure de différences de marche statiques car le champ n'est pas uniformément éclairé. Il faut enfin disposer d'une source très brillante puisqu'une partie importante de la lumière est perdue dans le dispositif à cellule de Kerr.

2.2) Aussi V. Zvetkov, A. Mindlina et R. Makarov [3] ont-ils proposé une méthode beaucoup plus séduisante.

— *Un faisceau de lumière parallèle* (issu d'une source et d'un collimateur) tombe sur un polariseur P_1 puis traverse la cuve d'études, C. A la sortie, la lumière traverse un prisme duplicateur de Wollaston W, et arrive sur un prisme analyseur P_2 solidaire d'un cercle gradué (*fig.* 2).

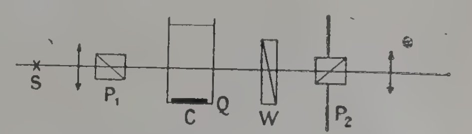


Fig. 2. — S : source lumineuse.
P_1, P_2 : polariseurs.
C : cuve contenant le liquide.
Q : transducteur piézoélectrique.
W : prisme de Wollaston.

Initialement les directions de polarisation P_1 et P_2 des prismes polariseurs et analyseur sont croisées et font respectivement un angle de 45° avec les lignes neutres n_o et n_e du milieu biréfringent (*fig.* 3), enfin les axes du prisme duplicateur W_1 et W_2 sont confondus avec les directions de P_1 et P_2.

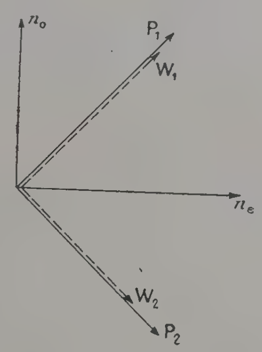


Fig. 3. — P_1 P_2 : plans de polarisation des polariseurs.
W_2 W_2 : axes du Wollaston.
n_o, n_e : lignes neutres du liquide.

D'un prisme de Wollaston éclairé en lumière parallèle émergent deux faisceaux lumineux polarisés et divergents. La vibration de chacun des faisceaux est polarisée à Π/2 de celle de l'autre. Le flux lumineux transporté par chaque faisceau dépend de la nature de la lumière incidente. Si la lumière incidente est polarisée, les flux sont égaux lorsque la direction de la vibration incidente est bissectrice de l'angle W_1 W_2. Le flux transporté par le faisceau 1 est nul si la vibration incidente est confondue avec la direction W_2. Le flux 2 est alors maximal.

Dans le montage décrit (*fig.* 2) le prisme de Wollaston en dédoublant le faisceau permet de voir dans l'analyseur deux images de la source. Cependant lorsque les axes des polariseurs (P_1 et P_2) et du Wollaston (W_1 et W_2) sont réglés (*fig.* 3) et en l'absence de biréfringence accidentelle, la vibration

arrivant sur le prisme de Wollaston est confondue avec W_1. Il n'y aura donc qu'un faisceau (dont la vibration est confondue avec W_1) mais cette vibration est absorbée par l'analyseur P_2. Aucune image de la source n'est visible à travers l'analyseur.

En présence de biréfringence accidentelle la lumière elliptique qui tombe sur le prisme de Wollaston donne naissance à deux faisceaux dont les vibrations sont orthogonales.

La vibration polarisée selon W_2 donne après traversée de l'analyseur une image de la source alors que la vibration polarisée selon W_1 est éteinte. Toutefois si l'on tourne l'analyseur d'un angle β à partir de sa position initiale (P_2 confondu avec W_2) la seconde image apparaît. Les luminances de ces images sont alors respectivement :

$$\mathcal{L}_1 = \frac{A_0^2}{4}\left(1 - \cos 2\Pi \frac{\Delta}{\lambda}\right) \sin^2 \beta$$

$$\mathcal{L}_2 = \frac{A_0^2}{4}\left(1 + \cos 2\Pi \frac{\Delta}{\lambda}\right) \cos^2 \beta$$

où $\Delta = (n_e - n_o)\, y$. Comme Δ/λ reste de l'ordre de 10^{-3}

$$\mathcal{L}_1 \simeq \frac{A_0^2}{2}\left(\Pi \frac{\Delta}{\lambda}\right)^2 \sin^2 \beta \qquad \text{(II)}$$

$$\mathcal{L}_2 \simeq \frac{A_0^2}{2} \cos^2 \beta.$$

Ces expressions restant valables même si Δ est, comme c'est le cas ici, une fonction périodique du temps. C'est alors la valeur moyenne $\overline{\mathcal{L}}_1$ de $\mathcal{L}_1$ sur une période ultrasonore que l'on observe (du moins si la période ultrasonore est grande devant la période lumineuse comme ici : 10^{-6} devant 10^{-15} s).

Si, de plus, on réalise $\overline{\mathcal{L}}_1 = \overline{\mathcal{L}}_2$ on a la relation :

$$\text{tg}^2 \beta = \Pi^2 \overline{\left(\frac{\Delta}{\lambda}\right)^2}.$$

Remarques. — Ces calculs ne sont valables que lorsque les rayons lumineux restent parallèles aux plans d'ondes sonores. Lorsqu'il n'en est pas ainsi, un rayon traverse des zones de biréfringence variable (la biréfringence est répartie périodiquement dans l'espace) et la grandeur mesurée n'est plus proportionnelle à Δ_{moy}.

Un rayon lumineux peut cheminer en dehors d'un plan d'onde pour trois raisons [2] :

— Le faisceau lumineux peut être incliné sur les plans d'ondes (rayon (1), *fig.* 1).

— Le diamètre angulaire de la source n'est pas nul, tous les rayons du faisceau ne peuvent simultanément être parallèles aux plans d'ondes.

— Dans le liquide soumis aux ultrasons un effet de mirage [5] dû à la répartition périodique de l'indice tend à courber les rayons lumineux (rayon (2), *fig.* 1).

La faible valeur de la longueur d'onde ultrasonore dans les liquides permet à ces conditions de jouer un rôle pratique important [2].

3. **Sensibilité, précision, justesse de la méthode proposée par Zvetkov, Mindlina et Makarov.** — 3.1) Sensibilité. — Il est assez aisé d'apprécier une rotation de 1/100 de degré de l'analyseur, ce qui correspond à une différence de marche de $0{,}56\ 10^{-4}\ \lambda$.

Malheureusement divers facteurs viennent diminuer cette sensibilité :

— le premier réglage, à effectuer en l'absence de phénomène (coïncidence des axes du Wollaston et des polariseurs), est une manœuvre d'extinction qui fait appel à la mémoire visuelle ;

— le prisme de Wollaston utilisé doit être très soigné. En plus des deux faisceaux polarisés et inclinés (de 1° environ) il peut souvent exister une un troisième faisceau qui transporte un flux faible mais suffisant pour gêner les observations à l'extinction ; surtout si le diamètre angulaire de la source est supérieur à l'angle des deux faisceaux polarisés 1 et 2 (l'image de la source donnée par 3 déborde alors sur les images 1 et 2) (*fig.* 4 et 5).

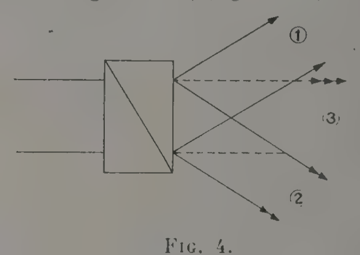


Fig. 4.

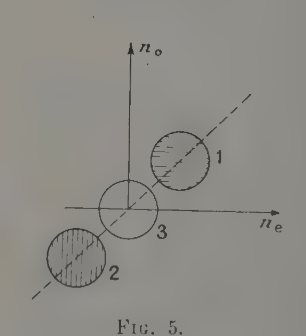


Fig. 5.

— enfin si l'on vise les sources comme le propose Zvetkov la diffraction de la lumière par les ultrasons devient particulièrement gênante. Outre les effets modifiant la signification physique de la mesure (§ 2.2) la diffraction des ultrasons apporte une perturbation dans la mesure de la différence de marche à l'aide de l'appareil proposé.

En effet, en présence de biréfringence et en l'absence de diffraction, le champ de l'analyseur présente l'aspect suivant : une image de la

source (1) dont la luminance dépend seulement de la valeur de $\overline{\Delta n^2}$, une image de la source, (2), dont la luminance varie avec l'angle β de rotation de l'analyseur, une image parasite (3), dont la luminance est voisine de celle des images (1) et (2) pour des biréfringences faibles (*fig.* 5).

Dès que la diffraction par les ultrasons apparaît les images (1), (2) et (3) sont modifiées. Elles deviennent la superposition de plusieurs images de la source qui se chevauchent plus ou moins selon les caractéristiques du faisceau ultrasonore et du liquide.

Comme les flux lumineux transportés par les faisceaux restent constants, la luminance des images diminue et surtout ne reste pas uniforme : réaliser l'égalité des luminances $\mathcal{L}_1$ et $\mathcal{L}_2$ devient difficile. Enfin les nouvelles images (1) et (2) débordent sur l'image parasite (3) (*fig.* 5) ce qui n'améliore pas les possibilités de mesure. Nous proposons plutôt de viser la cuve, afin d'améliorer la séparation des trois images.

— La lumière diffusée par les particules en suspension dans le liquide réduit encore la sensibilité de mesures.

Ce flux lumineux, fluctuant est en effet dépolarisé.

Si A' est l'amplitude de sa vibration, A_0 étant celle de la lumière polarisée de mesure les luminances des images calculées précédemment (équations II) deviennent :

$$\text{image 1 : } \overline{\mathcal{L}_1} = \left[\frac{A_0^2}{2}\cdot\overline{\left(\frac{\Pi.\Delta}{\lambda}\right)^2} + \frac{A'^2}{2}\right]\cos^2\beta$$

$$\text{image 2 : } \overline{\mathcal{L}_2} = \left[\frac{A_0^2}{2} + \frac{A'^2}{2}\right]\sin^2\beta$$

où Δ est la différence de marche mesurée $\simeq 10^{-3}\,\lambda$ et β, l'angle dont a tourné l'analyseur pour rendre $\mathcal{L}_1$ égal à $\mathcal{L}_2$ (de l'ordre de 0,1°). A', négligeable devant A_0, est du même ordre que $A_0.\overline{(\Pi.\Delta/\lambda)^2}$; $\overline{\mathcal{L}_2}$ varie donc avec la quantité de lumière parasite alors que $\overline{\mathcal{L}_1}$ y reste insensible. Or il est assez difficile de se débarrasser complètement des micelles en suspension dans un liquide.

Nous n'avons pu dans ces conditions déceler expérimentalement de différences de marche $\Delta_{.moy}$, inférieures à 3 ou $4.10^{-4}\,\lambda$ (ce qui correspond à une rotation de l'analyseur de 5 à 7/100 de degré environ) (des auteurs américains ont donné une limite de sensibilité encore très supérieure à cette valeur) [6].

3.2) Précision de la méthode. — Au moins jusqu'à des différences de marche de $10^{-2}\,\lambda$ l'erreur absolue reste sensiblement constante et égale à la limite de sensibilité que nous avons indiquée. L'erreur relative est donc très grande au voisinage du seuil de sensibilité, de l'ordre de 10 % pour des différences de marche de 3 à $4.10^{-3}\,\lambda$ et de 1 % pour des différences de marches aussi grandes que 3 à 4 $10^{-2}\,\lambda$.

Un autre phénomène peut cependant réduire encore la précision : l'inclinaison du faisceau lumineux sur les plans d'ondes sonores, tous les autres facteurs étant constants.

Nous avons ainsi montré par ailleurs [2] que pour obtenir une reproductibilité de 10 %, il fallait d'une expérience à une autre, maintenir l'axe du faisceau lumineux parallèle aux plans d'ondes sonores à mieux que 0,1 à 0,3° (selon le diamètre angulaire de la source lumineuse 0,34 à 0,87°).

Cette condition assez sévère ne limite la précision d'une série de mesure que lorsqu'on modifie volontairement ou non la position du faisceau lumineux par rapport à celle du transducteur piézoélectrique.

3.3) Justesse des mesures. — La différence de marche Δ_{moy} calculée par la formule (3)

$$\mathrm{tg}^2\,\beta = \frac{\Pi^2.\Delta_{moy}}{\lambda^2} = \frac{\overline{(\Pi\Delta)^2}}{\lambda^2}$$

à partir de la rotation, β, de l'analyseur de Zvetkov ne permet de calculer la différence de marche « efficace » donc la biréfringence, $\Delta n_{.moy}$, par la formule :

$$\Delta_{moy} = \Delta n_{moy}.y$$

que si tous les rayons lumineux sont parallèles aux plans d'ondes sonores (y = épaisseur du liquide traversé). S'il n'en est pas ainsi la biréfringence mesurée est inférieure à la valeur réelle (voir § 2.2. Remarques). L'erreur systématique produite est toujours par défaut, mais elle peut être considérable ; elle dépend du diamètre angulaire de la source, de l'inclinaison du faisceau lumineux, de la diffraction de la lumière par le réseau sonore (§ 2.2.) [2].

— C'est ainsi que pour un diamètre angulaire de la source lumineuse de 1°, la différence de marche mesurée ne serait théoriquement [2] plus que 66 % de la valeur réelle.

— Lorsque l'angle de l'axe du faisceau lumineux et des plans de l'onde sonore passe de 0 à 0,2° la valeur mesurée passe de 100 à 90.

— Pour des intensités acoustiques faibles (1,25 10^{-2} watt/cm²) sous une épaisseur de 5 cm la diffraction de la lumière réduit de 5 % (pour le cinnamate d'éthyle) la valeur de la différence de marche mesurée.

3. **Conclusions.** — La mesure visuelle de la biréfringence des liquides due aux ultrasons est difficile.

La sensibilité de la mesure atteint rarement 3 à $4.10^{-4}\,\lambda$. La précision ne devient acceptable (1 %) que pour des valeurs assez grandes de la différence de marche à mesurer (3 à $4.10^{-2}\,\lambda$). Les méthodes photoélectriques, que nous avons développées par ailleurs, [2], sont 6 à 8 fois plus sensibles, elles sont

aussi plus précises (1 % pour des différences de marches de l'ordre de 4 à $6.10^{-3}\,\lambda$) [2].

Par suite de la répartition périodique de la biréfringence et de l'indice, des erreurs systématiques importantes, s'introduisent. Ces erreurs, qui peuvent être maintenues constantes, nécessitent l'emploi d'un étalonnage qui supprime l'avantage important de la méthode proposée par Zvetkov et ses collaborateurs : la détermination en valeur absolue des différences de marche.

Manuscrit reçu le 21 mars 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Lucas (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1938, **206**, 827.
[2] Badoz (J.), Thèse ; *Ann. Physique*, Ja-Fe, 1958.
[3] Zvetkov (V.), Mindlina (A.) et Makarov (G.), *Acta physicochimica*, U. R. S. S., 1946, **21**, 135.
[4] Zvetkov (V.) et Marinin (V.), *Dokl. Akad. Nauk*, U. R. S. S., 1948, **63**, 614.
[5] Lucas (R.) et Biquard (P.), *J. Physique Rad.*, 1932, **3**, 464.
[6] Bennett (G. S.) et Hall (D. A.), *J. Acoust. Soc. Amer.*, 1953, **25**, 1014.

ÉTUDE DE QUELQUES CONDITIONS D'UTILISATION DES SCINTILLATEURS LIQUIDES

Par ANDRÉ COCHE et GILBERT LAUSTRIAT,
Laboratoire de Chimie Nucléaire, Faculté des Sciences de Strasbourg.

Résumé. — On a examiné, dans le cas des scintillateurs liquides, la variation de la proportion de lumière atteignant la cathode du photomultiplicateur avec la forme et les dimensions du scintillateur, ainsi qu'avec la nature du revêtement qui l'entoure. On a dans ce but déterminé, soit la variation de la hauteur d'impulsion, soit celle du courant d'anode du photomultiplicateur. Un certain nombre d'indications pratiques sur les meilleures conditions à réaliser pour la détection des rayonnements nucléaires, peuvent être déduites de ces expériences.

Abstract. — We have examined, in the case of liquid scintillators, the variation of the proportion of light reaching the cathode of the photomultiplier, with the shape and the dimensions of the scintillator, and with the nature of the coating which surrounds it. In this purpose, we have determined either the variation of the pulse height, or that of anode current. A certain number of practical indications on the best conditions to be realised for the detection of nuclear radiations can be detected from those experiments.

L'emploi de scintillateurs liquides dans la détection des rayonnements nucléaires a été signalé, pour la première fois, par Ageno [1] en 1949. Depuis cette époque, de nombreux travaux ont été effectués, par différents auteurs, tant pour élucider le mécanisme de production des scintillations et rendre compte des propriétés essentielles des scintillateurs que pour améliorer leur efficacité.

Rappelons que les scintillateurs liquides sont constitués par un soluté organique dissous à une concentration de quelques grammes par litre dans un solvant organique. L'énergie perdue par une particule au sein du scintillateur est d'abord cédée aux molécules du solvant, puis transmise (au cours d'un processus de transfert d'énergie) aux molécules du soluté. Celles-ci perdent leur énergie d'excitation par émission de lumière (scintillations qui sont vues par le photomultiplicateur sur lequel repose le scintillateur). De très nombreux solutés et solvants ont été examinés, en particulier par Kallmann [2] et par Hayes [3]. Les solvants qui sont le plus couramment utilisés actuellement et qui donnent les meilleurs rendements, sont essentiellement des homologues du benzène (toluène, xylène) et les meilleurs solutés des composés présentant plusieurs noyaux benzéniques (paradiphénylbenzène) ou hétérocycliques : 2-5 diphényloxazole (PPO), 2-phényl-5-biphényloxadiazole (PBD). On ajoute souvent de très faibles quantités d'un second soluté (par exemple 1-4-di(2-5-phényloxazolyl)benzène ou POPOP) qui agit comme « décaleur » ou « convertisseur » de longueur d'onde : ce soluté est choisi de manière qu'il absorbe la lumière émise par le premier soluté et que la longueur d'onde de la lumière qu'il réémet, se trouve dans le domaine de sensibilité maximum du photomultiplicateur.

Au cours d'un travail sur les scintillateurs liquides, nous avons été amenés, en examinant la forme de la courbe de répartition des hauteurs d'impulsions produites par un rayonnement γ ou par des électrons de conversion, à rechercher les meilleures conditions expérimentales pour la détection de ces rayonnements. Nous avons été conduits à faire varier la forme et les dimensions du scintillateur (plus spécialement la hauteur de liquide) et à étudier les modifications qui en résultent sur la réponse du détecteur (hauteur d'impulsion ou courant du photomultiplicateur).

Dispositif expérimental général. — Le scintillateur liquide est introduit dans une cuve cylindrique en verre à fond optiquement plan (les dimensions de la cuve et la nature du revêtement réflecteur ou diffusant qui l'entoure, seront indiquées à propos de chaque expérience). La cuve repose sur le photomultiplicateur (Du Mont 6292 ou RCA 6342). Un film d'huile silicone (2.10^5 centistokes) entre la cuve et le photomultiplicateur assure une bonne transmission de la lumière. Les impulsions recueillies à l'anode du photomultiplicateur sont, après passage par un étage à cathode asservie, amplifiées à l'aide d'un amplificateur à large bande, puis analysées par un sélecteur d'amplitude à un canal. Toutefois, dans la dernière partie de ce travail, nous avons déterminé le flux lumineux total reçu par le photomultiplicateur dont on mesure alors le courant d'anode.

Le scintillateur utilisé dans toutes nos expériences était une solution de PPO dans le xylène à la concentration de 3 g par litre. Les produits employés doivent être très purs, en particulier le solvant dont le rôle est essentiel dans le processus de transfert d'énergie signalé plus haut. Aussi avons-nous examiné, au cours d'essais préliminaires, l'influence de la pureté des produits sur le

rendement du scintillateur. Nous avons constaté une amélioration de l'ordre de 20 % en remplaçant le xylène R. P. par du xylène lavé plusieurs fois à l'acide sulfurique, puis distillé. Par la suite, c'est un solvant purifié de cette manière que nous avons utilisé dans toutes nos expériences. En ce qui concerne le soluté, nous avons observé que les 3 échantillons de PPO dont nous disposions, présentaient des caractéristiques différentes : deux d'entre eux, de même provenance, avaient des rendements différant de 13 % (après purification par dissolution dans de l'alcool et précipitation par addition d'eau, la différence n'était plus que de 6 %) ; le troisième échantillon donnait une solution jaune et son rendement était considérablement moins bon que celui des précédents.

Dans les expériences décrites ci-dessous, le scintillateur est irradié, soit par le rayonnement total, soit uniquement par le rayonnement γ d'une source de ^{137}Cs : dans le premier cas, le spectre obtenu présente un pic dû aux électrons de conversion de ^{137}Ba (624 keV) ; dans le deuxième cas, où le rayonnement γ est détecté uniquement par effet Compton en raison des faibles numéros atomiques des constituants du solvant, la courbe de distribution des hauteurs d'impulsions fait apparaître un pic (appelé ultérieurement « pic Compton ») dû aux électrons de recul d'énergie maximum, qui peut être dans certains cas, comme nous le verrons plus loin, suffisamment net pour être pris comme repère, concurremment avec le pic des électrons de conversion. Dans les expériences qui suivent, nous avons considéré la variation de la position, c'est-à-dire de la hauteur d'impulsion (en volts), de l'un ou l'autre de ces pics.

Variation de l'efficacité d'un scintillateur en fonction de ses dimensions et de sa forme. — L'efficacité d'un scintillateur fait intervenir, outre les propriétés intrinsèques (coefficient d'absorption pour le rayonnement considéré, conversion de l'énergie du rayonnement en énergie lumineuse), la fraction de lumière qui parvient à la cathode du photomultiplicateur. L'étude de ce dernier facteur — qui dépend lui-même de l'absorption par le scintillateur de sa propre lumière, du pouvoir réflecteur ou diffusant de la paroi, de la forme et des dimensions — est importante, parce qu'il est le seul à pouvoir être modifié lorsqu'on veut faire varier l'efficacité d'un scintillateur donné.

Nous avons examiné la variation de la hauteur d'impulsion lorsqu'on change les dimensions et la forme du scintillateur (épaisseur et rayon, récipients cylindriques ou coniques) ; cet examen est facilité du fait que dans les différentes expériences, les scintillateurs sont identiques, ce qui est difficile à réaliser dans le cas des cristaux. Dans ce but, la solution de PPO était contenue dans un récipient sur le fond (optiquement plan) duquel repose une couronne métallique. Dans l'ouverture circulaire, s'encastrent des tubes cylindriques de verre, recouverts extérieurement d'aluminium poli, de même rayon et de hauteurs différentes, qui délimitent des volumes donnés de liquide. On obtient de cette manière des scintillateurs de diverses épaisseurs et de même section. Cette dernière peut être modifiée en utilisant des couronnes de diamètres intérieurs plus grands ou plus petits et les cylindres correspondants.

Le tableau I donne les valeurs de la hauteur d'impulsion du pic dû aux électrons de conversion d'une source de ^{137}Cs pour quatre séries de cylindres de verre de même indice, à revêtements extérieurs d'aluminium ; la source est placée dans l'axe du tube et à quelques millimètres de la solution. Le niveau du liquide affleure, dans chaque expérience, le bord supérieur du cylindre de manière à éviter les effets des réflexions des électrons sur les parois.

TABLEAU I

HAUTEURS D'IMPULSIONS (VOLTS)

ÉPAISSEUR DE SCINTILLATEUR (mm)	DIAMÈTRE DES CYLINDRES (mm) 30	25	20	15	$\frac{\Delta V}{V}$ (%)
10	84	84	83	81	3
20	70	66	63	58	17
30	59	53	48	41	30
40	51	43	38	29	43
$\Delta V/V$ (%)	39	49	54	64	

D'une manière générale, la proportion de lumière collectée par la photocathode dépend des valeurs respectives de la fraction l'atteignant directement (qui n'est affaiblie que par l'absorption dans la solution) et de celle qui subit des réflexions sur les parois ; elle varie dans le même sens que la lumière directe. Par suite, pour une scintillation d'intensité donnée se produisant en surface, la hauteur d'impulsion la plus grande est obtenue avec le scintillateur de diamètre maximum et d'épaisseur minimum, ce qui ressort du tableau I (nous nous sommes limités à un diamètre de 30 mm, le photomultiplicateur utilisé présentant à sa partie périphérique une efficacité moins bonne). Le tableau I montre qu'à épaisseur constante, la hauteur d'impulsion décroît avec le diamètre, la variation relative $\Delta V/V$ étant d'autant plus grande que le scintillateur est plus épais (dernière colonne), puisque la fraction de lumière directe diminue alors de plus en plus. Pour des raisons identiques, à diamètre constant, la hauteur d'impulsion diminue quand l'épaisseur du scintillateur augmente et ceci d'autant plus que la section est plus petite (dernière ligne). Cette variation sera étudiée en détail au paragraphe suivant. Il apparaît cependant, dès maintenant, que les dimensions du scintillateur ont

une grande influence sur le proportion de lumière collectée par la photocathode.

Le rôle joué par la forme du scintillateur est mis en évidence dans les expériences effectuées en remplaçant, dans le dispositif précédent, les tubes de verre par des cylindres ou des troncs de cônes d'aluminium poli, de même section inférieure et même hauteur, schématisés sur le tableau II, dans lequel sont portées les positions du « pic Compton ».

Les conditions les plus avantageuses au point de vue de la collection de lumière sont obtenues avec le réflecteur (a) pour lequel les réflexions sont moins nombreuses. Cet avantage est d'autant plus marqué que la fraction réfléchie est plus importante, c'est-à-dire que l'épaisseur est plus grande. Pour les mêmes raisons, avec un réflecteur donné, la diminution de la hauteur d'impulsion, lorsque l'épaisseur du scintillateur croît, est d'autant moins rapide que la fraction réfléchie est mieux collectée (cône a).

TABLEAU II

HAUTEURS D'IMPULSIONS (VOLTS)

Épaisseur de scintillateur (mm)	Forme du scintillateur / a \	| b |	\ c /	$\frac{\Delta V}{V}$ (%)
9	46	40	34	26
18	44	32	21	52
35	34	25	14	59
$\Delta V/V$ (%)	26	35	59	

Variation de la hauteur d'impulsion en fonction de l'épaisseur du scintillateur. — Pour préciser l'influence de l'épaisseur du scintillateur sur la hauteur d'impulsion, qui a déjà été signalée plus haut, nous avons été amenés à utiliser des colonnes de liquides dont la hauteur était susceptible de varier dans de larges limites. Dans ce but, nous avons employé un tube de verre à fond optiquement plan (diamètre 38 mm, hauteur 200 mm) posé sur la fenêtre du photomultiplicateur. Un revêtement latéral (aluminium poli, enduit ou papier noir mat, magnésie) est appliqué sur la paroi extérieure du tube, le contact optique avec la paroi étant assuré par de l'huile silicone visqueuse ($2 . 10^5$ centistokes). Dans le cas particulier d'un diffuseur tel que la magnésie, on enduit le tube d'un mélange de magnésie et d'huile silicone. La source de ^{137}Cs est fixée à la base d'une tige centrée sur l'axe du tube et portant une graduation permettant de régler la distance source-surface libre du liquide.

La source étant toujours amenée à la même distance du scintillateur (5 mm), nous avons tracé les spectres obtenus avec les électrons de conversion (*fig.* 1) et le rayonnement γ (*fig.* 2), pour différentes hauteurs h de liquide. Ces figures 1 et 2 représentent les parties des spectres, limitées aux pics, dans le cas où l'on utilise comme réflecteur une feuille d'aluminium. Elles mettent en évidence un déplacement des pics vers les basses énergies quand l'épaisseur du scintillateur augmente. Les hauteurs d'impulsions de ces pics (en volts) sont portées sur la figure 3 (courbe I), en fonction de l'épaisseur,

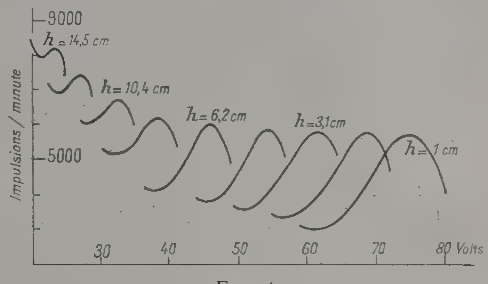


Fig. 1.

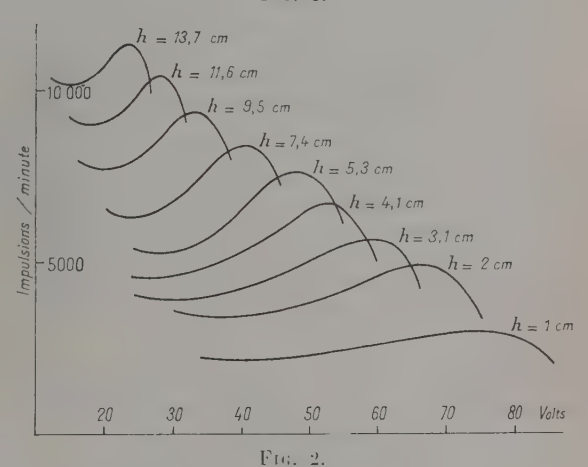


Fig. 2.

Fig. 3.

après normalisation des résultats sur les valeurs correspondant à une épaisseur de 1 cm.

Il apparaît que la loi de variation de la hauteur d'impulsion est la même dans les deux cas. En ce qui concerne les électrons de conversion pour lesquels les scintillations ont lieu uniquement en surface et sont sensiblement d'égales intensités, le déplacement du pic lorsque l'épaisseur augmente

est lié essentiellement à la variation de la lumière transmise à la photocathode depuis la surface libre du liquide. Dans le cas du rayonnement γ détecté ici uniquement par effet Compton, le phénomène est plus complexe : d'une part, les scintillations sont d'inégales intensités ; d'autre part, du fait qu'elles se produisent à différentes profondeurs, la lumière est plus ou moins absorbée avant d'atteindre la photocathode. L'analogie observée entre les variations des pics pour les deux rayonnements suggère cependant qu'avec les rayons γ, ce sont les scintillations de surface (les plus nombreuses) qui fixent la position du pic. Par contre, le nombre croissant d'impulsions au « pic Compton », lorsque l'épaisseur de liquide augmente, tient au fait qu'il est dû non seulement aux scintillations de surface correspondant aux électrons d'énergie maximum, mais aussi à des scintillations de moindre intensité se produisant plus près de la photocathode et par suite moins atténuées par absorption.

Il est possible de retrouver la forme de la courbe de la figure 3 en calculant la fraction de lumière émise par une scintillation de surface qui atteint la photocathode, d'une part directement, d'autre part par réflexion, dans le cas d'un revêtement d'aluminium. Si l'on désigne par h l'épaisseur du scintillateur, par $l = h/\cos\theta$ le trajet de la lumière

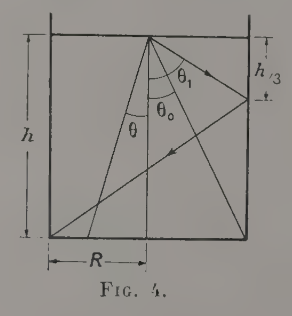


FIG. 4.

dans la solution (*fig* 4) et par k le coefficient d'absorption de la solution pour la lumière émise par le scintillateur, la fraction J_0 de lumière émise dans le cône de demi-angle au sommet θ_0, qui atteint directement la photocathode après avoir seulement subi une absorption dans le liquide, est donnée par :

$$J_0 = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\theta_0} 2\pi\, e^{-kh/\cos\theta} \sin\theta\, d\theta,$$

avec θ_0 tel que : $\operatorname{tg}\theta_0 = R/h$ où R est le rayon du tube.

Si r est le coefficient de réflexion de l'aluminium, la fraction J_1 de lumière qui atteint la photocathode après une réflexion, est :

$$J_1 = \frac{1}{4\pi}\int_{\theta_0}^{\theta_1} 2\pi\, r\, e^{-kh/\cos\theta} \sin\theta\, d\theta$$

avec θ_1 tel que : $\operatorname{tg}\theta_1 = \frac{3R}{h}$

et après n réflexions :

$$J_n = \frac{1}{4\pi}\int_{\theta_{n-1}}^{\theta_n} 2\pi\, r^n\, e^{-kh/\cos\theta} \sin\theta\, d\theta,$$

avec θ_n tel que : $\operatorname{tg}\theta_n = \frac{(2n+1)R}{h}$.

La fraction de lumière arrivant à la photocathode, à la fois directement et après réflexions, est alors :

$$J = J_0 + \sum_1^{\infty} J_n.$$

Les intégrales figurant dans les expressions de J_0 et des J_n ont été calculées, pour les différentes épaisseurs correspondant aux expériences réalisées, par intégration graphique, en prenant pour r et k respectivement 0,85 et 0,010 cm⁻¹ [4], [5] (pour chaque intégrale, nous nous sommes limités à un nombre n de réflexions tel que la contribution de la $n^{\text{ième}}$ réflexion ne représente qu'environ 1 % de la valeur de J). Les résultats, reportés sur la courbe expérimentale (*fig*. 3), après normalisation sur la hauteur d'impulsion correspondant à une épaisseur de 1 cm, sont en bon accord avec l'expérience.

Dans le cas où l'on remplace le réflecteur d'aluminium par un revêtement noir mat (papier, peinture), pratiquement seule la lumière émise dans le cône de demi-angle au sommet θ_0 atteint la photocathode. La variation de la hauteur d'impulsion avec l'épaisseur de liquide doit correspondre à la variation de J_0. C'est ce que l'on observe sur la courbe II de la figure 3 où sont reportés les points expérimentaux et calculés, ces derniers affectés du même coefficient de normalisation que précédemment.

Nous avons d'autre part repris les expériences précédentes, avec le même dispositif, en remplaçant le réflecteur d'aluminium par un revêtement diffusant de magnésie. Avec un diffuseur, le problème de la collection de lumière est plus complexe : en effet, une partie de la lumière diffusée par la paroi est réfléchie totalement à la surface de séparation scintillateur-air tandis qu'une autre partie s'échappe de la solution ; si la paroi est recouverte de pigment diffusant au-dessus du niveau du liquide, une partie de la lumière sortant de la solution peut être renvoyée dans celle-ci par diffusion. Il faut, par conséquent, tenir compte de ce phénomène si l'on veut comparer l'efficacité d'un pigment diffusant à celle d'une surface réfléchissante avec un dispositif du type que nous avons utilisé. Dans ce but, nous avons tracé les courbes de variation de la hauteur d'impulsion en fonction de l'épaisseur du scintillateur, avec une feuille réflectrice d'aluminium et une couche diffusante de magnésie, dans chaque cas, soit avec un revêtement entourant le tube (contenant le scintillateur) sur toute sa longueur (a), soit un revêtement limité à la surface du liquide (b). Le dispositif utilisé est représenté

schématiquement en marge des courbes de la figure 5 : au porte-source est fixé un cylindre de métal mat, s'engageant à frottement doux dans le tube, la base étant amenée en contact avec la surface du liquide. De l'examen des courbes, il ressort que la

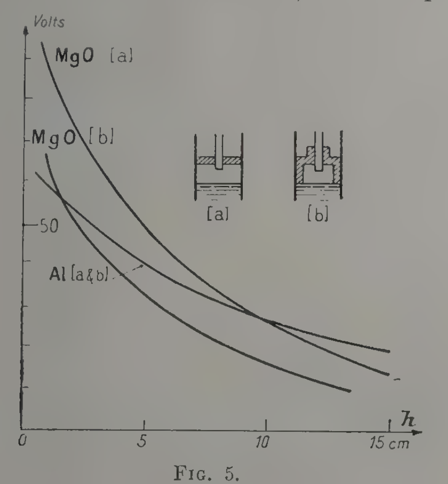


Fig. 5.

hauteur d'impulsion est la même dans les deux cas (a et b) avec un revêtement d'aluminium tandis qu'elle varie notablement avec la magnésie : la hauteur d'impulsion plus grande (1,4 fois) avec la disposition (a) montre qu'une fraction importante de la lumière réfractée à la surface de séparation liquide-air est renvoyée dans la solution, même avec une hauteur relativement faible de paroi diffusante au-dessus de la surface libre du scintillateur (20 mm dans nos expériences). Avec la disposition (b), le revêtement de magnésie est aussi efficace que celui d'aluminium aux faibles épaisseurs, du fait que la majeure partie de la lumière atteint directement la photocathode dans les deux cas. Lorsque l'épaisseur augmente, la couche de magnésie est moins efficace par suite de la lumière perdue par réfraction et non renvoyée dans le liquide.

De cet ensemble d'expériences, il est enfin possible de tirer un certain nombre d'indications sur la variation de la netteté du «pic Compton» et du pic des électrons de conversion — netteté qui peut être caractérisée par le rapport pic/vallée —, lorsqu'on modifie les conditions expérimentales. On constate en particulier que la valeur de ce rapport est d'autant plus grande que la collection de lumière est meilleure ; en effet, pour une même épaisseur, elle augmente avec les différents revêtements dans l'ordre suivant : paroi noire, aluminium, magnésie (b), magnésie (a) ; pour un revêtement donné, lorsque l'épaisseur du scintillateur augmente, la netteté du pic varie dans le même sens que la hauteur d'impulsion (c'est-à-dire diminue) (*fig.* 1 et 2). Toutefois, dans le cas du «pic Compton», le rapport pic/vallée reste constant aux faibles épaisseurs, ce qui est probablement dû au fait que les électrons d'énergie maximum peuvent s'échapper hors du scintillateur avant d'avoir perdu toute leur énergie et ce, d'autant plus que la hauteur de liquide est plus petite et l'énergie du rayonnement γ incident plus grande : nous avons, en effet, constaté que ce comportement est accentué dans le cas du rayonnement γ de ^{24}Na. Un effet similaire a été signalé par Prestwich [6] à propos de la détection d'électrons secondaires par des cristaux d'anthracène.

Variation du courant d'anode en fonction de l'épaisseur du scintillateur. — Dans l'étude comparative des scintillateurs liquides, certains auteurs — notamment Kallmann [2] — utilisent, au lieu de la hauteur d'impulsion, l'intensité du courant d'anode du photomultiplicateur, intensité qui est proportionnelle au nombre total de photons émis au cours de toutes les scintillations. Cette méthode présente, sur la première, l'avantage d'exiger un appareillage plus simple et de permettre des mesures plus rapides. Il nous a paru intéressant de reprendre par cette technique les expériences décrites au paragraphe précédent.

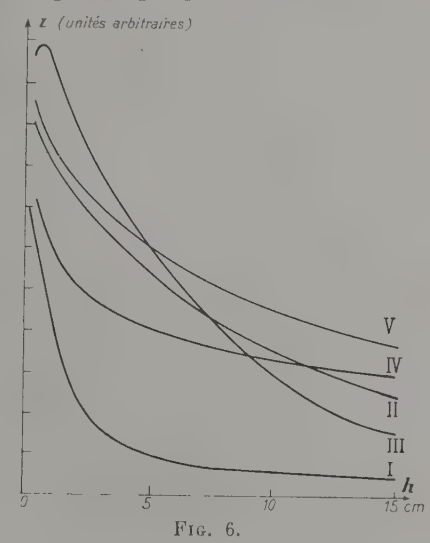


Fig. 6.

Les courbes de la figure 6 montrent, pour différents revêtements de la paroi extérieure du tube précédemment utilisé, la variation de l'intensité i du courant du photomultiplicateur en fonction de l'épaisseur h du scintillateur, lorsque celui-ci est irradié par les électrons de conversion d'une source de ^{137}Cs située à une distance, faible et constante, de la surface du liquide : I enduit noir, II aluminium, III magnésie (cas a) [1] ; le contact

[1] En fait, ces courbes présentent un maximum (non représenté sur la figure 6) pour une épaisseur de 2 mm correspondant au parcours des électrons dans le liquide.

optique est, ici encore, assuré par de l'huile silicone. La loi de variation de l'intensité en fonction de l'épaisseur est analogue à celle de la variation de la hauteur d'impulsion (*fig.* 3). La courbe IV est obtenue lorsque le papier noir n'est pas en contact intime avec la paroi du tube (absence d'huile silicone). Cette disposition du revêtement assure, pour les grandes épaisseurs, une meilleure collection de lumière que l'aluminium et la magnésie et met en évidence l'influence de la réflexion totale verre-air (angle limite $\simeq 50°$). Ce phénomène, déjà signalé par Schneider [7], peut s'expliquer de la manière suivante : les rayons lumineux doivent, pour atteindre la photocathode, parcourir un trajet d'autant plus long et subir un nombre de réflexions d'autant plus grand que leur angle d'incidence sur la paroi est plus petit ; or le calcul effectué plus haut avec un réflecteur d'aluminium montre que la fraction de lumière provenant de rayons d'angles d'incidence inférieurs à 50° et atteignant la photocathode, devient faible lorsque l'épaisseur augmente ; à partir d'une certaine hauteur (10 cm environ dans nos expériences), la lumière collectée est due surtout aux rayons correspondant à des angles d'incidence supérieurs à 50° ; on doit donc s'attendre, dans le cas d'un revêtement d'aluminium, à ce que la quantité de lumière atteignant la photocathode dans ces conditions (après avoir subi une réflexion verre-métal) soit plus faible.

Les meilleurs résultats obtenus aux grandes épaisseurs lorsque le réflecteur d'aluminium n'est pas en contact étroit avec le tube de verre (courbe V) s'interprètent également par la présence d'une couche d'air contre la paroi : dans ce cas, en effet, on bénéficie de la réflexion totale verre-air, mais de plus les rayons réfractés à cette surface de séparation sont réfléchis par l'aluminium et atteignent, bien qu'affaiblis, la photocathode.

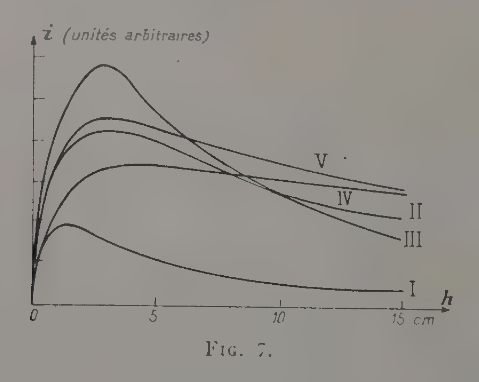


Fig. 7.

Les courbes I, II, III, IV et V de la figure 7, obtenues dans les conditions définies ci-dessus, montrent les résultats correspondants au rayonnement γ d'une source de ^{137}Cs. L'intensité du courant d'anode passe par un maximum pour une épaisseur égale à environ 3 cm lorsque la collection de lumière est bonne (courbes II, III et V) et de l'ordre de 1 cm lorsque pratiquement aucune réflexion ou diffusion n'a lieu sur les parois (courbe I). La variation du courant en fonction de l'épaisseur du liquide est différente de celle obtenue par irradiation par les électrons de conversion du fait que les scintillations prennent naissance dans tout le volume du liquide et que leur nombre varie par conséquent avec l'épaisseur.

Pour rendre compte de l'allure de ces courbes, nous avons déterminé, suivant une méthode déjà utilisée par différents auteurs pour le calcul de l'efficacité d'un cristal de INa [8], [9], la fraction J du rayonnement γ tombant sur le scintillateur et détectée par celui-ci. Le nombre de scintillations produites, donc le flux lumineux reçu par la photocathode, est proportionnel à J, le coefficient de proportionnalité dépendant des propriétés diffusantes ou réflectrices des parois. Nous désignerons respectivement par h et R l'épaisseur et le rayon du scintillateur, par μ son coefficient d'absorption pour le rayonnement γ considéré et par d la distance source-niveau du liquide ; si x représente le parcours d'un rayon γ faisant l'angle α avec l'axe du tube, nous avons (*fig.* 8) :

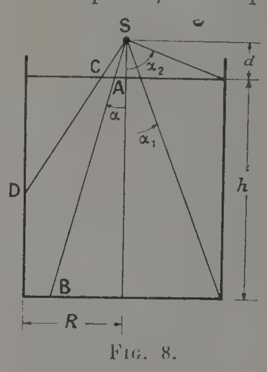


Fig. 8.

$x = h/\cos\alpha$ (trajet AB) pour α compris entre 0 et α_1

tel que : $\operatorname{tg}\alpha_1 = \dfrac{R}{d + h}$

et $x = \dfrac{R}{\sin\alpha} - \dfrac{d}{\cos\alpha}$ (trajet CD)

pour α compris entre α_1 et α_2 tel que : $\operatorname{tg}\alpha_2 = R/d$.

Dans ces conditions, l'expression de J s'écrit :

$$J = \frac{1}{2\pi(1 - \cos\alpha_2)} \left[\int_0^{\alpha_1} 2\pi(1 - e^{-\mu h/\cos\alpha}) \sin\alpha \, d\alpha + \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} 2\pi(1 - e^{-\mu(R/\sin\alpha - d/\cos\alpha)}) \sin\alpha \, d\alpha\right].$$

L'intégrale J a été calculée graphiquement pour différentes valeurs de l'épaisseur de liquide avec $\mu = 0{,}073$ cm^{-1} et sa variation est représentée sur la figure 9.

Le flux lumineux atteignant la photocathode peut être déterminé approximativement en admet-

tant avec Bollinger [10] que celle-ci reçoit seulement la fraction :

$$F = \frac{A}{1 - (1 - A)\,r}$$

où r désigne le pouvoir réflecteur du revêtement et A la fraction de la surface totale du scintillateur occupée par la photocathode, soit dans nos expériences $A = R/2(R + h)$. Le flux lumineux reçu par le photomultiplicateur est alors proportionnel

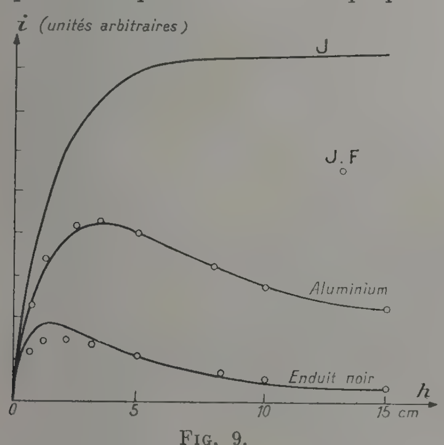


FIG. 9.

à $J.F.$ Sur la figure 9, ont été reportées les courbes I et II de la figure 8, ainsi que les valeurs calculées de JF avec $r = 0$ (enduit noir) et $r = 0{,}85$ (aluminium) (après normalisation sur le maximum de la courbe II). L'accord est très bon dans le cas de l'aluminium ; en ce qui concerne l'enduit noir, le maximum est déplacé, comme on l'observe expérimentalement (les écarts trouvés aux faibles épaisseurs peuvent être dus aux réflexions sur le porte-source).

Signalons enfin que la position de la source, en particulier sa distance à la surface du scintillateur, influe notablement, dans le cas d'une irradiation par le rayonnement γ, sur la variation de l'intensité du courant en fonction de l'épaisseur : le maximum est de moins en moins net à mesure que cette distance augmente et disparaît quand la source est très éloignée.

Conclusion. — De l'ensemble de ces expériences, on peut tirer un certain nombre d'indications pratiques concernant l'utilisation des scintillateurs liquides à la détection des rayonnements nucléaires.

On aura intérêt, pour obtenir une grande hauteur d'impulsion, à prendre un scintillateur de forme conique, si possible, de section aussi large que le permet l'uniformité de l'efficacité photoélectrique de la cathode et d'épaisseur suffisante pour que les particules créant les scintillations soient absorbées dans le milieu. L'uniformité photoélectrique de la cathode peut être examinée facilement à l'aide des scintillateurs liquides : il suffit, en utilisant un dispositif semblable à celui décrit au début de ce travail, de placer en différents points de la fenêtre du photomultiplicateur un cylindre de petit diamètre et de noter dans chaque cas les valeurs de la hauteur d'impulsion. On choisira la nature du revêtement dont on entoure le récipient contenant le scintillateur suivant les conditions expérimentales : si les parois du récipient s'élèvent au-dessus du niveau du liquide, les meilleurs résultats sont obtenus avec un pigment diffusant, tel que la magnésie, en contact intime avec la paroi, tant que le rapport de l'épaisseur du scintillateur à son diamètre reste inférieur à 1,5 environ. Dans les autres cas, il est préférable d'adopter un réflecteur d'aluminium qui ne soit pas en contact optique avec la paroi (présence d'une couche d'air). Des conclusions identiques s'appliquent à la mesure du courant d'anode, sauf en ce qui concerne la détection du rayonnement γ : le maximum d'intensité que l'on observe — d'autant plus accentué que la source est plus proche de la solution — correspond à un rapport épaisseur/diamètre de l'ordre de 1, lorsque la collection de lumière est bonne (aluminium ou magnésie).

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Nucléaire de la Faculté des Sciences de Strasbourg. Nous tenons à remercier Mlle Perey, Directeur du Laboratoire, d'avoir mis à notre disposition les moyens nécessaires pour la réalisation de ces expériences.

Manuscrit reçu le 10 mars 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] AGENO (M.), CHIOZZOTO (M.) et QUERZOLI (R.), *Acad. Naz. Lincei*, 1949, **6**, 626.
[2] KALLMANN (H.) et FURST (M.), *Nucleonics*, 1951, **8**, n° 3, 32. FURST (M.), KALLMANN (H.) et BROWN (F.), *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 1321.
[3] HAYES (F. N.), ROGERS (B.) et SANDERS (P. C.), *Nucleonics*, 1955, **13**, n° 1, 46. HAYES (F. N.), OTT (D. G.), KERR (V. N.) et ROGERS (B.), *Nucleonics*, 1955, **13**, n° 12, 38. HAYES (F. N.), OTT (D. G.) et KERR (V. N.), *Nucleonics*, 1956, **14**, n° 1, 42.
[4] REYNOLDS (G.), *Nucleonics*, 1952, **10**, n° 7, 46.
[5] KOECHLIN (Y.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 849.
[6] PRESTWICH (G.), COLVIN (T.) et HINE (G.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 1030.
[7] SCHNEIDER (W.), HERSHKOWITZ (J.) et KALLMANN (H.), *Nucleonics*, 1953, **11**, n° 12, 46.
[8] KAHN (B.) et LYON (W. S.), *Nucleonics*, 1953, **11**, n° 11, 61.
[9] RIETJENS (L.), ARKENBOUT (G.), WOLTERS (G.) et KLUYVER (J. C.), *Physica*, 1955, XXI, 110.
[10] BOLLINGER (L.) et THOMAS (G.), *Rev. Sc. Instr.*, 1957, **28**, 489.

EXPOSÉ ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

LA DÉFORMATION PLASTIQUE DANS LES CRISTAUX IONIQUES

Par J. F. LAURENT,
Laboratoire de Chimie Minérale *B*, (P[r] BÉNARD) P., 11, rue Pierre Curie, Paris.

Résumé. — Par différentes méthodes, de nombreux auteurs ont mis en évidence d'une manière éclatante l'existence de lignes de dislocation dans les cristaux ioniques. La théorie des dislocations permet d'expliquer et d'interpréter correctement les phénomènes se rattachant à la déformation plastique des cristaux ioniques. La propagation du glissement plastique équivaut à un mouvement des dislocations dans le plan de glissement. Les calculs théoriques relatifs aux énergies de dislocations confirment pleinement les résultats expérimentaux selon lesquels la déformation plastique des composés ioniques s'effectue toujours suivant le plan (110). L'influence prépondérante du milieu extérieur sur la déformation plastique peut s'expliquer par une interaction des lignes de dislocation avec ce milieu. Enfin, la variation des propriétés physiques des cristaux ioniques soumis à une contrainte peut s'interpréter aisément en considérant les lacunes créées lors du mouvement des lignes de dislocation dans ces cristaux.

Abstract. — Many authors, using different methods, have definitely proved the existence of dislocation lines in ionic crystals. The dislocation theory enables to correctly explain and interpretate the phenomenons related to the plastic deformation of ionic crystals. The propagation of plastic slip is equivalent to a movement of dislocations in the slip plane. Theorical calculations of dislocation energies are in complete agreement with experimental results : plastic flow always occurs on the (110) plane. The great influence of the exterior medium on plastic deformation can be explained by an interaction of dislocation lines with this medium. The variation of physical properties of stressed ionic crystals can be easily explained by the creation of vacancies during the movement of dislocations.

Quand un cristal est soumis à une contrainte, il se déforme. S'il retrouve sa forme primitive quand la contrainte est supprimée, la déformation est dite élastique. En revanche, si cette déformation est permanente, on dit que le solide a été déformé plastiquement.

La déformation plastique d'un cristal apparaît macroscopiquement comme un glissement sans rotation appréciable. Ce glissement se concentre sur certains plans cristallographiques privilégiés dits plans de glissement. En général, le plan de glissement est un plan dense et la direction de glissement, la direction la plus dense. La marche ou cran produit sur la surface par le glissement relatif de deux lamelles s'appelle une ligne de glissement. L'observation des lignes de glissement permet d'étudier la déformation en grandeur et direction. La hauteur des marches est de l'ordre de 50 à 1 000 fois la distance séparant deux ions de même signe. Le glissement ne se produit pas par un déplacement en bloc des plans réticulaires les uns par rapport aux autres, mais il débute dans une région du plan et se propage dans celui-ci avec une vitesse finie.

La propagation du glissement revient à une propagation de *dislocations* dans le plan de glissement. Il semble difficile d'expliquer ou d'interpréter correctement les phénomènes de plasticité des solides sans faire intervenir la théorie des dislocations [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Nous allons donc tout d'abord voir quelques preuves expérimentales de l'existence des dislocations dans les cristaux ioniques. Nous exposerons ensuite les processus de la déformation plastique et les moyens expérimentaux mis en œuvre pour les étudier. Enfin, après avoir vu l'influence des facteurs extérieurs sur la déformation plastique, nous étudierons les effets de cette déformation sur les propriétés physiques des solides.

Toute notre étude est relative à la déformation plastique d'échantillons monocristallins.

Mise en évidence des dislocations dans les cristaux ioniques. — Le meilleur moyen d'étudier les dislocations est de les rendre visibles par une méthode quelconque et ensuite de les observer au microscope. C'est le principe de la décoration des lignes de dislocation. De nombreux auteurs ont réussi à mettre en évidence les lignes de dislocation par différentes méthodes.

a) PRÉCIPITATION DE L'ARGENT PHOTOLYTIQUE. — La première mise en évidence indiscutable des lignes de dislocation a été faite en 1953 par Hedge et Mitchell [7] dans le bromure d'argent. L'argent photo-

lytique précipite préférentiellement le long des lignes de dislocation (*fig.* 1).

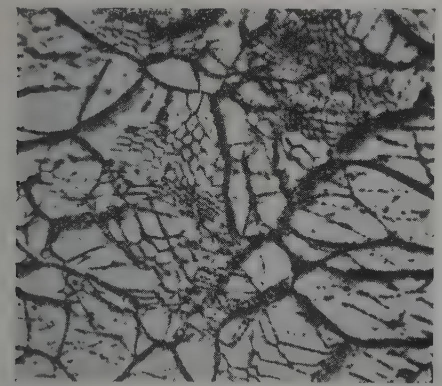


Fig. 1. — Précipitation de l'argent photolytique le long des lignes de dislocation dans un cristal de bromure d'argent polygonisé (G : 2 500).
Publiée avec l'agrément de *The Philosophical Magazine*.

Cette méthode est seulement applicable aux halogénures d'argent. Cependant dans le cas du chlorure et de l'iodure le pouvoir de résolution n'est plus très bon.

b) Précipitation de sodium métallique. — Amelinckx et ses collaborateurs [8, 9] ont mis au point une méthode applicable aux halogénures de sodium. Dans le cas du chlorure de sodium [9], elle consiste à chauffer en tube scellé le cristal à étudier avec du sodium métallique. Le sodium se dépose dans les lignes de dislocation sous forme de granules colloïdaux visibles à l'ultra-microscope. Il apparaît ainsi des réseaux composés d'hexagones ou de carrés ou de losanges ou de triangles ou de lignes parallèles. La figure 2 représente un modèle de tels réseaux.

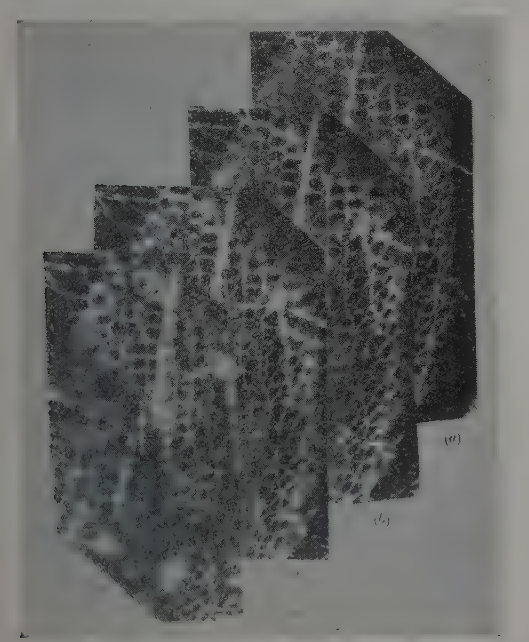


Fig. 2. — Lignes de dislocation dans NaCl déformé. Les figures *a*, *b*, *c*, *d* correspondent à différentes profondeurs dans le cristal. Sur cet exemple il apparaît des figures à trois ou quatre côtés (G : 800).
Publiée avec l'agrément de *The Philosophical Magazine*.

c) Méthode aux sels d'or. — Très récemment (juin 1957), Barber et Mitchell [10] ont mis au point une méthode originale de décoration des lignes de dislocation dans des cristaux de chlorure de sodium déformés. Ils chauffent en tube scellé, sous vide, l'halogénure entre 500-700 °C avec $HAuCl_4$. L'or précipite sous forme de particules colloïdales le long des lignes de dislocation. Le cristal ainsi décoré peut être facilement observé à l'ultra-microscope. Sur la figure 3 on a représenté différents clichés obtenus par cette méthode.

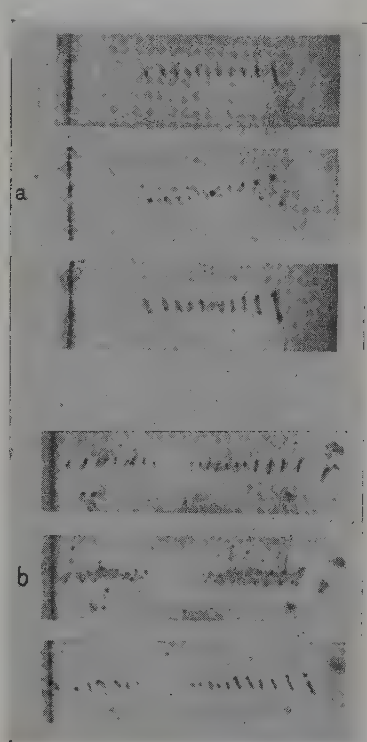


Fig. 3. — Lignes de dislocation dans des cristaux de chlorure de sodium déformés :
a) Dislocations en boucles fermées (G : 4 650).
b) Dislocations hélicoïdales (G : 3 150).
Publiée avec l'agrément de *The Philosophical Magazine*.

Cette dernière méthode est aussi applicable aux autres halogénures alcalins en prenant le sel d'or $HAuX_4$ correspondant.

d) Cas du fluorure de calcium. — Au début de l'année 1957 Amelinckx et ses collaborateurs ont mis au point une méthode permettant d'observer clairement les lignes de dislocation dans des cristaux de fluorine. Dans leurs premiers essais [11] sur la fluorine

naturelle ils décorent les cristaux en les chauffant avec du sodium métallique, appliquant ainsi la méthode du paragraphe *b*. Dans le cas des cristaux de fluorine artificielle [12, 13, 14], les échantillons sont chauffés à 1 100-1 200 °C en atmosphère très réductrice (H_2), après avoir été recouverts d'une mince pellicule d'argent. L'argent se concentre sous forme colloïdale dans les lignes de dislocation, et l'examen des échantillons s'effectue comme dans les méthodes précédentes (*fig.* 4 et 5).

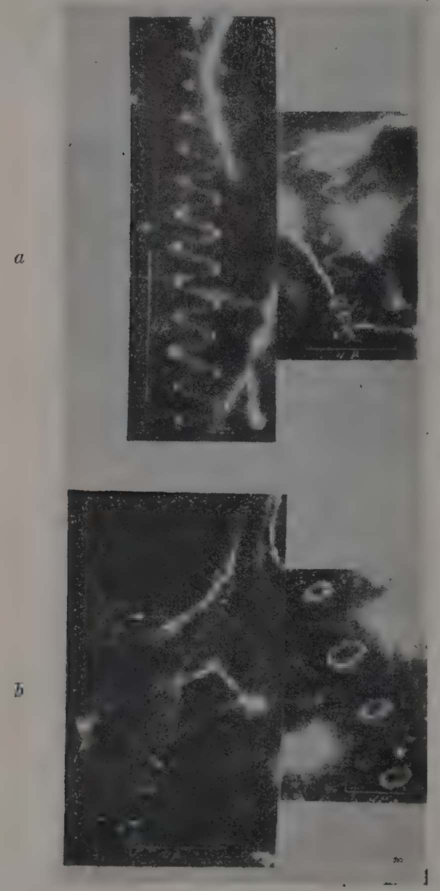


FIG. 4. — Lignes de dislocation dans des cristaux de fluorine artificielle [12].
a) Dislocations en hélice.
b) Boucles fermées de dislocations.
Publiée avec l'agrément de *The Philosophical Magazine.*

Les figures 4 et 5 sont remarquables par leur netteté, et montrent incontestablement l'existence de dislocations dans les cristaux ioniques. Sur la figure 5, le diamètre des hélices et des boucles de l'ordre de 10 microns est nettement supérieur à celui des hélices et des boucles de la figure 4 où il est de 1,3 microns environ.

Remarque. — Très récemment (janvier 1958), Jones et Mitchell [15] ont mis aussi en évidence des dislocations hélicoïdales dans le chlorure d'argent, en exerçant des contraintes sur le cristal à l'aide de billes de verre de quelques microns de diamètre. Ces lignes de dislocation sont révélées par précipitation de l'argent photolytique.

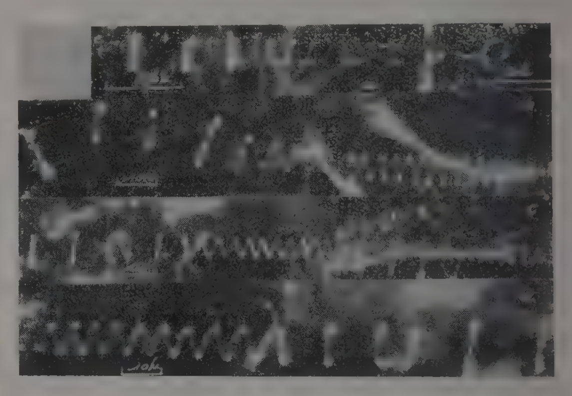


FIG. 5. — Lignes de dislocation dans des cristaux de fluorine artificielle [13].
a-b) Dislocations en hélice se terminant par des boucles fermées.
c-d) Dislocations hélicoïdales se terminant par des boucles fermées, mais en position intermédiaire on aperçoit des figures de Lissajoux.
e) Dislocation hélicoïdale à une seule spire.
Publiée avec l'agrément de *The Philosophical Magazine.*

e) ATTAQUE CORROSIVE DU CRISTAL. — Cette méthode consiste à attaquer le cristal par une solution corrosive. Elle a été employée tout d'abord par Gilman et Johnston [16-17] dans le cas du fluorure de lithium. Le cristal est attaqué par un réactif composé d'acides



FIG. 6. — Dislocations dans le fluorure de lithium. G : 250 [16].
Publiée avec l'agrément du *Journal of Applied Physics.*

fluorhydrique, acétique et nitrique concentrés, de brome et d'ions ferriques. L'attaque dure une trentaine de secondes ; l'examen s'effectue au microscope en incidence oblique. Les points d'émergence des lignes de dislocation apparaissent sous forme de puits pyramidaux. La figure 6 représente une telle attaque.

Dans cet exemple le cristal de fluorure de lithium est courbé et attaqué en deux fois. La première fois, l'attaque dure 40 secondes, le cristal est courbé à nouveau et attaqué encore 20 secondes. La première attaque crée de gros puits et la seconde des puits bien plus petits. On observe ainsi non seulement les dislocations, mais aussi leur déplacement vers l'axe neutre de la courbure.

Si le mouvement des dislocations est trop rapide, l'attaque n'a pas le temps de créer des puits de forme pyramidale parfaite, la figure d'attaque est alors une pyramide tronquée au sommet.

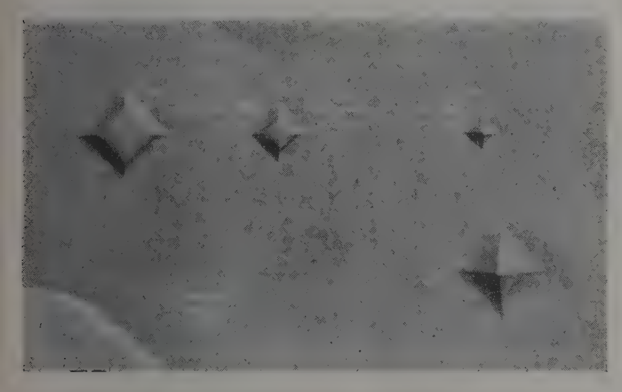


Fig. 7. — Effet du mouvement des dislocations sur la forme des figures d'attaque [17].

Sur la figure 7 on voit nettement l'évolution morphologique des figures d'attaque ; la forme pyramidale parfaite n'apparaît que lorsque la dislocation est stabilisée.

Jones et Mitchell [18] ont montré aussi l'existence des dislocations dans les halogénures d'argent par attaque des cristaux avec une solution de thiosulfate de sodium.

Ces quelques exemples illustrent bien l'existence des dislocations dans les cristaux ioniques. Nous allons maintenant voir leur rôle dans le mécanisme de la déformation plastique de ces cristaux.

***

Observation expérimentale de la déformation plastique. — De nombreuses méthodes ont été mises au point pour étudier la déformation plastique proprement dite des solides ioniques.

a) Étude optique — bandes de biréfringence. — Les cristaux ioniques étant transparents, il est possible d'étudier leur déformation plastique par des méthodes optiques. Par suite de la déformation, il apparaît dans ces cristaux des bandes de biréfringence observables en lumière polarisée et entre nicols croisés. Ces bandes de biréfringence correspondent aux plans de glissement.

Schmid et Boas [19] ont appliqué une contrainte de traction de plus en plus forte à un cristal de chlorure de potassium de telle façon que la direction de l'effort soit parallèle à un axe cubique. L'observation du cristal déformé en lumière polarisée et entre nicols croisés permet d'obtenir les images représentées sur la figure 8.

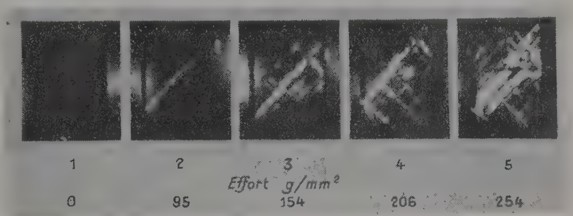


Fig. 8. — Observation des bandes de biréfringence sous différentes contraintes.

Au début de la déformation, il apparaît (2e cliché) une ou deux bandes de biréfringence dans la direction du plan (110). L'effort devenant plus important (3e cliché), le glissement s'effectue toujours dans les mêmes plans cristallographiques, mais on voit apparaître de nouvelles bandes de biréfringence. En poursuivant la traction, il apparaît nettement un deuxième système de glissement (4e cliché) perpendiculaire au premier ; ce sont d'ailleurs toujours des plans (110). Enfin pour une contrainte suffisante, le cristal casse (trait noir du milieu du 5e cliché), mais les deux systèmes de bandes de biréfringence perpendiculaires sont alors très nets. Sur cet exemple on note bien l'orientation préférentielle des plans de glissement selon les plans cristallographiques (110).

b) Étude du fluage. — Christy a étudié le fluage du bromure d'argent [20], puis celui du chlorure et du bromure de sodium [21] à des températures élevées. Dans le cas du *bromure d'argent* les cristaux étudiés entre 300 et 400 °C et sous des tensions comprises entre 6 et 150 g/mm² se déforment par glissement sans conditions bien précises quant aux plans de glissement. La vitesse de fluage Σ suit la formule empirique suivante, pour une compression parallèle à un axe [100] :

$$\Sigma = c \exp - \left(\frac{Q}{RT}\right) \exp \left(\frac{B\sigma^{1/2}}{RT}\right)$$

$c = 2{,}8.10^{17}$ min^{-1} $\quad Q = 69{,}2$ kcal/mol

$B = 1{,}21$ kcal/mol (g/mm^2)$^{1/2}$ $\quad \sigma$ = tension de compression.

Si la compression est parallèle à un axe [111], il faut remplacer σ par $3/4\ \sigma$; pour les autres orientations et pour les échantillons polycristallins, on doit prendre des valeurs intermédiaires.

Les *impuretés* abaissent la vitesse de fluage. S^{--} a une grande influence, même à une concentration de 10^{-3} ion/g et beaucoup plus que Cd^{++} ou Cl^-. Ces résultats sont en bon accord avec la théorie de Mott [22] reliant le fluage à la diffusion. Dans le cas du



bromure et du chlorure de sodium, on obtient une relation semblable pour la vitesse de fluage ; cependant, il n'a pas été possible de relier ces phénomènes à la vitesse et à l'énergie d'activation d'autodiffusion des deux ions antagonistes. Dans le cas de ces deux derniers halogénures, le début de la déformation s'effectue par un glissement dans les plans $(\bar{1}10)$, puis dans les plans (110).

c) Étude des figures d'empreinte. — Il est facile d'étudier la déformation plastique des solides ioniques par les figures d'empreinte obtenues par pression d'un cône ou d'une bille sur une face cristalline de ces composés.

Smakula et Klein [23] ont étudié les halogénures de thallium par pression d'un cône perpendiculairement à la surface des cristaux. Il est possible d'observer ainsi deux sortes de phénomène qui sont, soit superficiels, soit transmis. Dans les deux cas, la forme, la symétrie et la position des images obtenues dépendent de l'orientation de la face. Il est, d'ailleurs, ainsi possible de déterminer à quelques degrés près l'orientation cristalline d'une face quelconque d'un cristal.

Votava, Amelinckx et Dekeyser [24] ont étudié les figures d'empreinte laissées par une bille sur des faces de clivage de mica et de chlorure de sodium. Nous ne parlerons ici que de l'étude relative à ce dernier composé. Les figures d'empreinte sont examinées par interférométrie et par microscopie en lumière rasante (*fig.* 9).

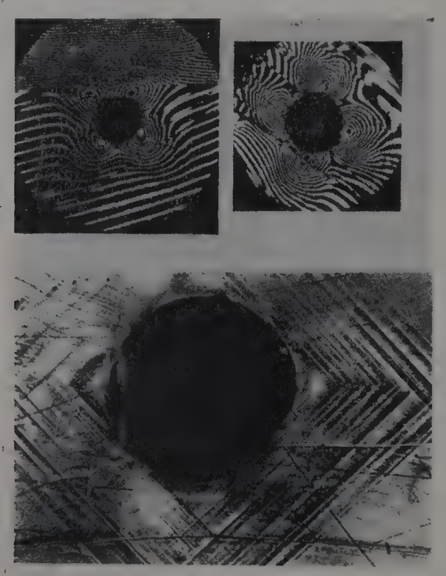


Fig. 9. — Figure d'empreinte obtenue sur une face de clivage de chlorure de sodium. En haut, résultats d'une étude interférométrique ; en bas, cliché obtenu au microscope en lumière rasante.

Publiée avec l'agrément de *Acta Metallurgica*.

Il est difficile d'interpréter les résultats obtenus sur le chlorure de sodium ; cependant on voit nettement les quatre systèmes de lignes de glissement se coupant à angles droits. Les glissements internes s'effectuent, ici encore, suivant les plans (110).

***

Mécanisme de la déformation plastique. — Nous allons tout d'abord voir les plans de glissement, puis les différentes sources de dislocation qui peuvent intervenir dans la déformation plastique et enfin le rapport qui existe entre les plans de glissement et l'énergie des dislocations dans ces plans.

a) Plan de glissement. — Les résultats expérimentaux montrent l'existence prépondérante des glissements plastiques selon les plans (110).

Ainsi, un cristal soumis à une contrainte pourrait se déformer selon quatre systèmes de glissement correspondant aux différents plans (110). Cependant, on observe au début de la déformation un seul système de glissement. D'ailleurs, dans cette première partie de la déformation plastique, les courbes contrainte-déformation sont tout à fait analogues à celles observées dans des métaux c. f. c. [25]. Ces courbes sont des droites si le système de glissement est unique et des paraboles si le glissement s'effectue selon deux systèmes perpendiculaires.

Les dislocations se meuvent facilement dans le premier stade de la déformation quand le système de glissement est unique, mais dès qu'il apparaît un deuxième système de glissement, elles rencontrent des barrières. Ces barrières s'opposent à la propagation des dislocations dans une direction perpendiculaire à leur vecteur de Burgers. Ce phénomène a été observé par un système cinématographique [26]. On montre par cette étude que les dislocations s'étendent par intermittence et sont nettement gênées par les bandes de cisaillement qu'elles ont à traverser.

b) Sources des dislocations. — α) *Sources de Frank et Read.* — Dans la déformation plastique les dislocations sont sans cesse renouvelées de façon à permettre le glissement des plans. Il est donc nécessaire de trouver des sources de dislocation pratiquement inépuisables. Frank et Read [27] ont imaginé un processus de formation et de développement des dislocations qui explique parfaitement la déformation plastique. La source de Frank et Read est en quelque sorte un générateur, un moulin à dislocations qui produit des boucles fermées de dislocation qui s'étendent et balayent tout le plan de glissement. Les boucles de dislocation, qui peuvent être produites par de faibles contraintes, se développent dans le plan et arrivent à la surface du solide où elles émergent et forment un cran qui correspond à une ligne de glissement. Les boucles de dislocation se développent à partir de deux points fixes A et B distants de l ; l peut être égal à la distance entre deux nœuds du plan, ou plus courte si la dislocation quitte le plan de glissement ou est ancrée par des atomes d'impuretés ou des précipités. Au départ, l'arc AB est rectiligne ; sous l'action d'une cission même faible, il prend une certaine courbure ; la courbure et la cission passent par un maximum quand la boucle est un demi-cercle de diamètre AB. Si la cission est suffisante, la boucle passe le stade du demi-cercle et se développe en une boucle complète circulaire redonnant ainsi l'arc rectiligne AB initial. Le processus de la source de Frank et Read est donc relativement simple.

β) *Sources de surface.* — La surface des cristaux joue un rôle important dans la déformation plastique [2, 28] en tant que sources de dislocation. Suzuki [28] a étudié l'importance de ces sources de surface en polissant ou non les cristaux avant et après déformation plastique. Il faut d'ailleurs noter qu'un cristal déformé plastiquement est durci en surface. Ce durcissement provient d'une sorte d'enchevêtrement des dislocations.

La méthode de Suzuki pour étudier le comportement de la surface des cristaux est la suivante :

Pour effectuer une déformation donnée Σ la contrainte de compression doit passer de σ_0 à σ_1. Après cette déformation, le cristal est poli et on lui enlève par polissage une couche d'épaisseur Δd. Pour obtenir ensuite la même déformation Σ il faut alors une contrainte σ_2. Suzuki considère le rapport $\frac{\sigma_2 - \sigma_0}{\sigma_1 - \sigma_0}$. La

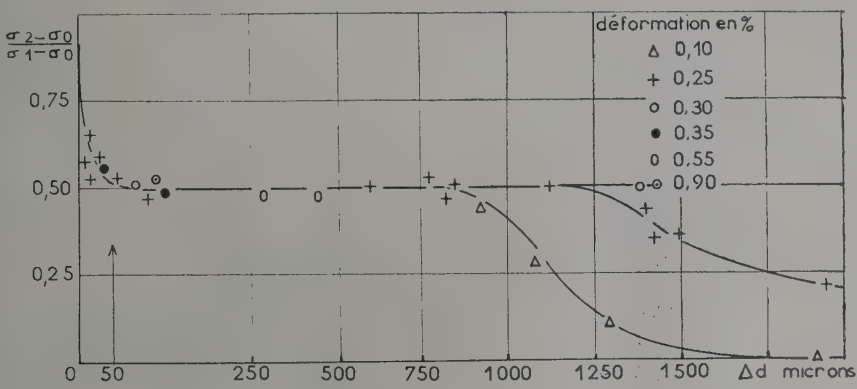


FIG. 10. — Variation du rapport $\frac{\sigma_2 - \sigma_0}{\sigma_1 - \sigma_0}$ en fonction de Δd.

figure 10 représente la variation de ce rapport pour différentes déformations en fonction de Δd.

L'examen de cette figure montre qu'au delà d'une couche de 50 microns, le rapport $\frac{\sigma_2 - \sigma_0}{\sigma_1 - \sigma_0}$ devient égal à 0,5 et reste constant jusqu'à des valeurs de Δd atteignant 1 mm et plus, suivant la valeur de la déformation. Il faut remarquer que cette valeur de 50 microns ne dépend pas de la contrainte. Suzuki montre qu'elle correspond à une sorte d'épuisement des sources de surface proprement dites et à la création de nouvelles sources indépendantes. La longueur des sources de dislocation de surface est justement de l'ordre de 50 microns. Cette couche a donc des propriétés particulières tant au point de vue de la dureté de la surface que de la déformation plastique proprement dite.

c) ÉNERGIE DES DISLOCATIONS ET PLAN DE GLISSEMENT. — Les expériences effectuées sur la déformation plastique des composés ioniques montrent que les plans de glissement sont principalement, sinon exclusivement, des plans (110). Il est intéressant de savoir si ce phénomène est dû à la structure c. f. c. des composés étudiés ou à leur mode de liaison. Ainsi, dans le tellure de plomb, TePb, qui a aussi une structure du type c. f. c., le plan de glissement est un plan (100) [29]. Dans ce composé, le glissement résulte du mouvement de dislocations partielles couplées du type 1/2 a (100). Dans les composés ioniques les dislocations ne sont pas dissociées, les fautes d'empilement ayant des énergies trop fortes, et le glissement provient des dislocations parfaites du type 1/2 a (110). Ce fait nous amène à étudier la relation entre les énergies des dislocations et le glissement plastique.

Huntington, Thomson, et Nye ont calculé les énergies des dislocations dans le cas du chlorure de sodium [30, 31] et du chlorure d'argent [31, 32]. Dans le cas de NaCl à basse température, le calcul montre qu'il faut choisir le plan de glissement (110), plutôt que (100) ; d'ailleurs les énergies des dislocations dans ces deux plans (E_{100}, E_{110}) sont reliées par la formule suivante :

$$E_{100} - E_{110} = (2{,}4 + 0{,}19 \text{ Log } a(\pi N)^{1/2})\ 10^7.\text{eV/cm}.$$

a est le paramètre réticulaire du composé ;

N est le nombre de dislocations par cm² ;

si $N = 4.10^3$ dislocations/cm², E_{100}-$E_{110} = 0$; en général, N est plus grand que 4.10^3, aussi $E_{100} > E_{110}$. Théoriquement, le glissement doit se faire dans le plan (110) où les dislocations ont la plus faible énergie.

Cependant les calculs énergétiques n'expliquent pas toujours en détail les résultats expérimentaux. D'ailleurs, Thomson [31] montre l'importance de phénomènes secondaires difficiles à calculer, tels que le blocage des dislocations coins dans différents plans de glissement et l'interaction des deux systèmes possibles de glissement. De plus, l'état de surface [33, 28] et le milieu environnant l'échantillon lors de sa déformation, créent des perturbations importantes que les calculs théoriques ne peuvent prévoir.

Dans ce chapitre on peut noter le travail théorique de Read [34] qui calcule la densité des dislocations dans un cristal courbé uniformément. Les différences entre les essais de traction et de flexion donnent des informations précises sur les mécanismes internes des déformations qui s'effectuent à l'aide des dislocations.

Nous avons vu l'importance des dislocations dans la déformation plastique des cristaux ioniques ; aussi il serait intéressant de connaître le comportement d'un cristal exempt de dislocations.

d) Déformation plastique de poils de chlorure de sodium. — Gyulaï [35] a étudié la déformation plastique d'aiguilles monocristallines de chlorure de sodium. Ces aiguilles, obtenues par un procédé spécial, ont une section carrée de 0,5 à 10 microns de côté et une longueur de 1 à 12 cm. La plupart de ces cristaux sont tellement fins qu'ils ne peuvent contenir de dislocation. D'ailleurs la croissance de ces poils peut être expliquée par l'émergence à la surface de dislocations en forme de boucles fermées analogues à celles représentées sur les figures 4 et 5 [14]. Ces boucles qui entourent un excès de matière arrivent à la surface et forment de fins cristaux qui grandissent par le bas. De tels poils sont totalement exempts de dislocation, la matière dont ils prennent naissance étant elle-même exempte de dislocation interne. Certains de ces cristaux ont une limite de rupture égale à la limite calculée théoriquement. Le diagramme de la figure 11 représente d'ailleurs la variation de la limite de rupture de ces cristaux en fonction de leur diamètre.

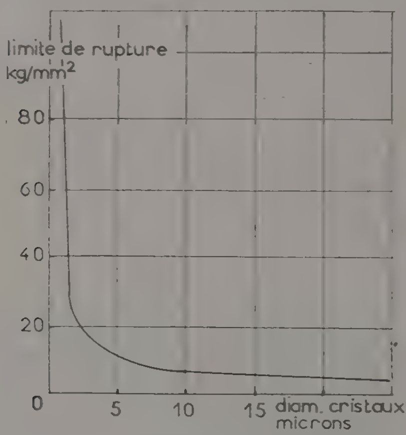


Fig. 11. — Variation de la limite de rupture des cristaux de NaCl en fonction de leur diamètre.

Ces cristaux sont extrêmement élastiques et se laissent plier en demi-circonférence. Ils sont de plus d'une très grande pureté, les impuretés ayant un rôle néfaste dans l'obtention de cristaux très fins [36]

* * *

Influence des facteurs extérieurs sur la déformation plastique. — Si nous prenons une lame monocristalline de chlorure de sodium de 1 à 2 mm d'épaisseur, il est difficile et même impossible de la courber en la maintenant dans l'air à la température ordinaire ; au moindre effort elle se casse par clivage. Plongeons cette même lame dans l'eau ; elle se courbe facilement comme une lamelle de plomb. Incontestablement, le milieu extérieur a une grande influence sur la déformation plastique des cristaux ioniques.

Effet Joffé. — Joffé a vu le premier, en 1924, l'influence de l'eau sur la déformation plastique du chlorure de sodium [37]. L'accroissement de la plasticité des cristaux ioniques immergés ou imbibés d'eau s'appelle « l'effet Joffé ». D'autres expériences ont été effectuées par la suite dans ce domaine, notamment par Sperling [38] et Dommerich [39] ; mais ces auteurs n'arrivaient pas à expliquer correctement leurs résultats expérimentaux. Ils pensaient qu'il s'agissait d'une dissolution partielle des craquelures (lignes de glissement) qui se forment à la surface des cristaux déformés. La dissolution de ces sillons, amorces de cassures, empêcherait le clivage de se produire.

Cependant Erdmann-Jesnitzer et Günther [40-41] ont montré que la plasticité du chlorure de sodium dépendait du milieu extérieur, même si celui-ci n'avait aucune action dissolvante sur l'halogénure. Sur le diagramme de la figure 12 on a représenté la variation de la déformation $\Delta l/l$ de l'échantillon en fonction de la pression de compression et pour différents milieux. On remarque que la paraffine dans laquelle NaCl est absolument insoluble a un effet très important sur la déformation plastique. Cependant, si on part d'eau pure à laquelle on ajoute du chlorure de sodium, l'effet plastifiant du liquide diminue beaucoup avec la concentration en sel, et on obtient finalement pour une solution saturée la courbe tracée dans l'air.

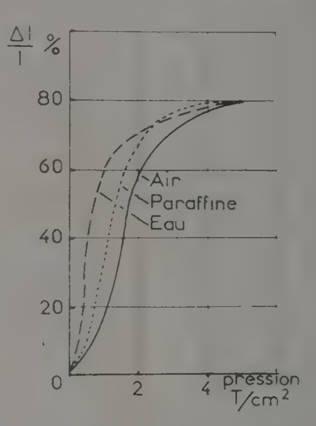


Fig. 12. — Influence du milieu extérieur sur la déformation plastique du chlorure de sodium.

Les auteurs pensent que leurs expériences contredisent les explications le plus souvent données pour l'effet Joffé, selon lesquelles la plasticité serait accrue par une dissolution des lignes de glissement. Il semble de plus, que l'influence du milieu extérieur ne soit pas instantanée, mais demande une période d'induction, pour ensuite atteindre sa valeur maximum. Finalement, l'augmentation de la plasticité aurait deux causes principales :

a) Polissage ou nettoyage de la surface par dissolution des groupes, des blocs disloqués, amorces de cassures par clivage.

b) Neutralisation des champs électriques de surface du solide par les dipôles du liquide, cette dernière hypothèse jouant seule pour les liquides n'ayant pas d'action dissolvante.

On peut penser que dans les cas où le solide est insoluble dans le milieu ambiant, il peut malgré tout y avoir réaction de ce milieu, soit avec la surface du

solide, soit avec les dislocations arrivant à la surface par suite de la déformation.

Effets des gaz adsorbés. — Aerts et Dekeyser [42] ont étudié l'influence des gaz adsorbés sur la déformation plastique du chlorure de sodium. Les échantillons sont comprimés dans une micro-machine Chévenard. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 13.

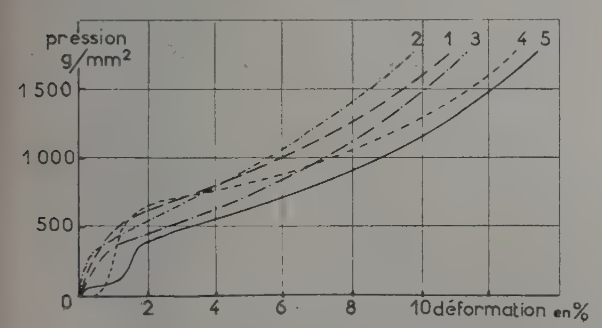


Fig. 13. — Variation de la déformation plastique du chlorure de sodium en fonction de la compression dans différentes conditions.

La courbe 1 représente les résultats obtenus pour un échantillon traité sans précaution spéciale, toutes les faces venant d'être clivées. Des échantillons chauffés à 300 °C sous 10 atmosphères dans l'argon ou l'hydrogène donnent le même résultat.

La courbe 2 est relative à des échantillons traités dans les mêmes conditions que ci-dessus, mais dans l'azote. La déformation plastique est diminuée.

Les courbes 3, 4 *et* 5 sont relatives à des échantillons traités à 650 °C sous vide ; si l'atmosphère restante est de l'oxygène, on a la courbe 3 ; avec de l'argon, on a la courbe 4, et dans un vide très poussé la courbe 5.

La déformation plastique des cristaux de chlorure de sodium est donc grandement influencée par la présence de gaz adsorbés à leur surface. Les molécules de gaz qui diffusent à l'intérieur du cristal bloquent les dislocations et gênent la déformation plastique. Cette diffusion est extrêmement faible, mais les atomes peuvent pénétrer suffisamment pour bloquer les sources de dislocation de surface.

Ainsi, il semble très nettement établi que la présence de gaz ou de liquide absorbés ou adsorbés à la surface des cristaux ioniques crée d'importantes perturbations dans les phénomènes de déformation plastique de ces cristaux. Il n'est donc pas très étonnant que les prévisions purement théoriques sur le comportement de ces composés sous l'influence de contraintes ne soient pas toujours vérifiées exactement par l'expérience. Pour étudier avec profit la déformation plastique dans les composés ioniques, il faut donc opérer avec des échantillons bien définis au point de vue de leur état de surface.

Influence de la déformation plastique sur les propriétés physiques des cristaux ioniques. — La déformation plastique des cristaux ioniques a des effets importants sur les propriétés physiques de ces solides. L'étude de la variation de ces propriétés permet de préciser le mécanisme de la déformation plastique et d'en élucider un peu plus à fond le mécanisme intime.

a) Variation de la densité. — Smoluchowski et ses collaborateurs ont observé une variation de la densité du chlorure de potassium après déformation plastique [43]. La densité diminue linéairement de $1{,}88 \cdot 10^{-5}$ g/cm³ par pourcentage de déformation. Il faut cependant une déformation de 11 % pour pouvoir noter un changement de densité. Cette diminution de densité est supprimée par un chauffage de 10 minutes à 350 °C.

b) Variation de la conductivité. — Dans ce domaine particulièrement étudié, les auteurs ne sont pas toujours d'accord, tant pour les résultats expérimentaux que pour les interprétations de ces résultats.

Gyulaï et Hartley [44] ont observé les premiers, en 1928, que la conductivité du chlorure de sodium peut être multipliée par 10 ou 100 par déformation plastique à la température ordinaire. Cet accroissement est spontané dès que l'on effectue l'effort de déformation, mais décroît ensuite rapidement en fonction du temps. Gyulaï et Boros [45] ont montré qu'il en était de même pour des cristaux de chlorure et de bromure de potassium colorés par des centres F (10^{17} centres F/cm³) ; pour une même déformation l'accroissement de conductivité est deux fois plus élevé pour des cristaux colorés que pour des cristaux non colorés bien que le temps de décroissance soit du même ordre de grandeur. Dans les deux cas, la durée et l'intensité de l'accroissement de conductivité sont proportionnels à la charge déformante.

Plus récemment, en 1955, Johnson a fait une étude très complète sur le bromure d'argent [46]. A la température ordinaire, l'augmentation $\Delta\chi$ de conductivité est une fonction linéaire de la déformation plastique. Il existe une anisotropie dans l'accroissement de la conductivité, $\Delta\chi$ est plus grand d'environ 40 % parallèlement aux plans de glissement que perpendiculairement à ces plans. Mais le phénomène est isotrope dans le plan de glissement. $\Delta\chi$ est attribué aux régions de désordre et ces régions paraissent être des groupes de dislocations empilées dans le plan de glissement du cristal. On a étudié la variation de $\Delta\chi$ en fonction du temps (*fig.* 14).

Fig. 14. — Variation de $\Delta\chi$ en fonction du temps.

Sur la courbe, on remarque deux zones distinctes : la première partie correspond à une diminution rapide et la seconde à une diminution beaucoup plus lente de la conductivité. Le premier phénomène correspondrait à un rassemblement ou à une migration en surface des lacunes responsables de l'accroissement de χ et le second à un réarrangement des dislocations. Il faut remarquer de plus, que l'anisotropie de $\Delta\chi$ provient de la zone correspondant aux dislocations. C'est la portion de $\Delta\chi$ qui subsiste après élimination des lacunes qui est anisotrope, elle est donc due uniquement aux dislocations empilées dans le plan de glissement. On observe d'ailleurs une diminution plus rapide de $\Delta\chi$ lorsque la charge supportée par le cristal est enlevée.

Enfin, tout récemment (1957), Burmeister [47] a étudié l'influence d'une déformation plastique sur la conductivité du chlorure de potassium auquel il a ajouté des traces de $CaCl_2$. Suivant la température, il observe un accroissement ou une diminution de χ avec la déformation ; cette température variant d'ailleurs avec la concentration en $CaCl_2$. A une température inférieure à 300 °C, la déformation plastique produit un accroissement de la conductivité (*fig.* 15).

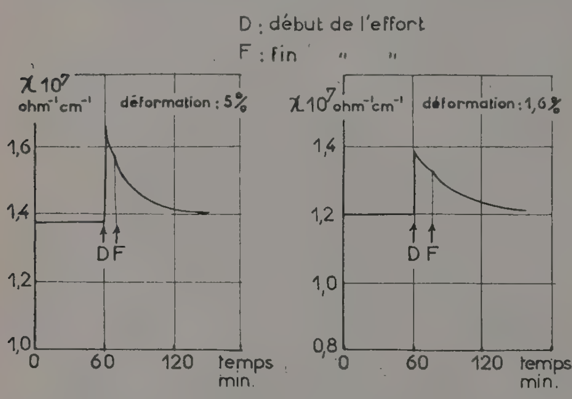


Fig. 15. — Variation de la conductivité après déformation plastique en fonction du temps.

A une température supérieure à 300 °C, on observe une diminution de la conductivité avec la déformation plastique. Ce résultat assez curieux a déjà été interprété par Austin [48], il serait dû à une réaction entre les lacunes et les ions Ca^{++}. La diminution du nombre des lacunes produites par cette réaction produirait une chute de la conductivité. Ce résultat est mal expliqué par les auteurs. On peut suggérer que cette diminution serait due à un rassemblement des ions Ca^{++} en particules colloïdales sur les dislocations. Ce rassemblement s'effectue en absorbant des lacunes afin de conserver la neutralité.

L'augmentation de la conductivité ionique par suite de la déformation plastique a été expliquée par Seitz [49]. Le mouvement des dislocations produit des lacunes qui accroissent brusquement la conductivité. Ces lacunes en excès ont une forte tendance à se regrouper en grappe ou à migrer à la surface, c'est-à-dire finalement à disparaître. Le temps de décroissance de $\Delta\chi$ dépend donc en grande partie de la durée de vie des lacunes (1re partie de la courbe $\Delta\chi = f(t)$).

c) Variation de la dispersion basse fréquence. Ishiguro et Fusino [50] ont étudié la variation de la dispersion basse fréquence dans des cristaux de chlorure de sodium déformés ou non, en fonction de la température. Sur un cristal déformé les courbes présentent un pic à 120 °C. Ce pic disparaît par chauffage ou par irradiation aux rayons X ; dans ce dernier cas, il réapparaît après blanchiment du cristal. Ces expériences sont liées à la production de lacunes par déformation plastique. Par irradiation aux rayons X, les électrons formés neutralisent les lacunes qui sont régénérées lors du blanchiment. Par chauffage, il se produit un arrangement total du réseau.

d) Apparition d'une différence de potentiel dans le cristal. — Dans un cristal déformé d'une façon inhomogène, il apparaît une différence de potentiel. Stepanov [51] a remarqué le premier ce phénomène étudié en détail, par la suite, par Fischbach et Nowick [52]. La direction du courant suit le gradient de contrainte ; le côté du cristal qui a la plus forte concentration en contrainte est négatif. Le courant est maximum au début de l'effort et décroît ensuite très rapidement. Si on effectue des déformations répétées le courant produit diminue à chaque fois (*fig.* 16).

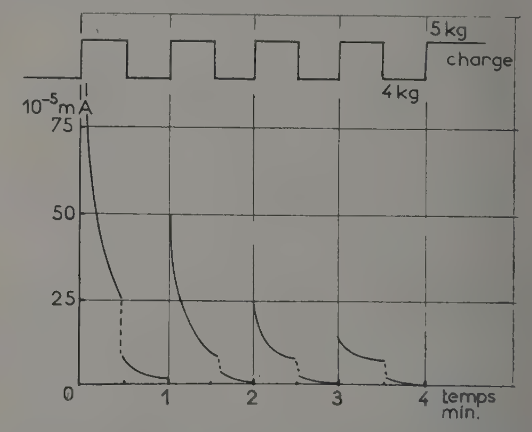


Fig. 16. — Variation du courant produit par plusieurs déformations inhomogènes en fonction du temps.

Les champs électriques extérieurs n'ont pas d'influence sur ce phénomène. De plus, c'est l'accroissement de charge qui intervient et non la charge totale. On peut se référer à Seitz [53] pour expliquer ce phénomène. Le cran d'une dislocation coin produit une charge $\pm e/2$ suivant le signe du dernier ion avant le cran. Une dislocation en mouvement peut engendrer des lacunes à l'endroit du cran et comme l'énergie de formation des lacunes d'ions négatifs est plus grande que celle des lacunes d'ions positifs, il se formera plus de dislocations chargées positivement que négativement. La déformation plastique produira donc dans le cristal un net excès de lacunes chargées négativement. Si la déformation n'est pas homogène le côté où est concentré l'effort développera donc une charge négative, les dislocations chargées positivement se déplaçant en abandonnant des lacunes négatives.

e) VARIATION DE LA DOUBLE RÉFRACTION. — Kuznecov [54] a montré qu'il existe dans le chlorure d'argent une relation linéaire entre la déformation plastique et la double réfraction. La relation observée dans le domaine de la déformation élastique reste encore valable ici.

***

Conclusion. — La théorie des dislocations s'est développée rapidement depuis quelques années. Les belles expériences de Gilman, de Mitchell et d'Amelinckx montrent d'une façon éclatante l'existence de lignes de dislocation dans les cristaux ioniques. L'application de la théorie des dislocations à la déformation plastique de ces cristaux permet d'expliquer d'ores et déjà un grand nombre de résultats expérimentaux. Il est ainsi possible d'approfondir nos connaissances dans le domaine de l'état solide et de mieux comprendre le mécanisme du déplacement des ions dans les réseaux cristallins soumis à une contrainte.

REMERCIEMENTS

Que M. J. Friedel, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour les conseils qu'il m'a prodigués.

Je remercie les nombreux auteurs étrangers :

MM. Amelinckx, Barber, Bontinck, Dekeyser, Gilman, Hedge, Johnston, Mitchell et Votava qui m'ont aimablement permis de reproduire leurs documents.

Je remercie également les revues scientiques *The Philosophical Magazine, Journal of Applied Physics* et *Acta Metallurgica* qui m'ont autorisé à reproduire des photographies qu'elles avaient déjà publiées.

Manuscrit reçu le 19 février 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] COTTRELL (A. H.), Dislocations and Plastic Flow in Crystals. Oxford-New York, 1953.
[2] BROWN (A. F.), *Advances in physics*, 1952, **1**, 427.
[3] The plastic deformation of crystalline solids. Carnegie Institute of Technology, 1950.
[4] FRIEDEL (J.), Les dislocations, Paris, 1956.
[5] READ (W. T.), Les dislocations dans les cristaux, traduit par P. Coulomb, Paris, 1957.
[6] Dislocations and mechanical properties of crystals. Conférence de Lake Placid, New-York, John Wiley, 1957.
[7] HEDGE (J. M.) et MITCHELL (J. W.), *Phil. Mag.*, 1953, **44**, 223.
[8] AMELINCKX (S.), VAN DERVORST (W.), GEVERS (R.) et DEKEYSER (W.), *Phil. Mag.*, 1955, **46**, 450.
[9] AMELINCKX (S.), *Phil. Mag.*, 1956, **1**, 269.
[10] BARBER (D. J.) et MITCHELL (J. W.), *Phil. Mag.*, 1957, **2**, 704.
[11] BONTINCK (W.) et DEKEYSER (W.), *Physica*, 1956, **22**, 595.
[12] BONTINCK (W.) et AMELINCKX (S.), *Phil. Mag.*, 1957, **2**, 94.
[13] BONTINCK (W.), *Phil. Mag.*, 1957, **2**, 561.
[14] AMELINCKX (S.), BONTINCK (W.), DEKEYSER (W.) et SEITZ (F.), *Phil. Mag.*, 1957, **2**, 355.
[15] JONES (D. A.) et MITCHELL (J. W.), *Phil. Mag.*, 1958, janvier.
[16] GILMAN (J. J.) et JOHNSTON (W. G.), *J. Appl. Phys.*, 1956, **27**, 1018.
[17] GILMAN (J. J.) et JOHNSTON (W. G.), Conférence de Lake Placid, New-York, 1957, p. 116.
[18] JONES (D. A.) et MITCHELL (J. W.), *Phil. Mag.*, 1957, **2**, 1047.
[19] SCHMID (E.) et BOAS (W.), Kristallplastizität, Berlin, 1935.
[20] CHRISTY (R. W.), *Act. Met.*, 1954, **2**, 284.
[21] CHRISTY (R. W.), *Act. Met.*, 1956, **4**, 441.
[22] MOTT (N. F.), *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **B 64**, 729.
[23] SMAKULA (A.) et KLEIN (M. W.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1949, **39**, 445 et 1948, **38**, 1101.
[24] VOTAVA (E.), AMELINCKX (S.) et DEKEYSER (W.), *Act. Met.*, 1955, **3**, 89.
[25] PRATT (P. L.), *Act. Met.*, 1953, **1**, 103.
[26] MELANKHOLIN (N. M.) et REGEL (V. R.), *Trudy, Inst. Krist.*, S. S. S. R., 1956, **12**, 148.
[27] FRANK (F. C.) et READ (W. T.), *Phys. Rev.*, 1950, **72**, 722.
[28] SUZUKI (T.), Report of the Office at Naval Research, n° 4, N7 ori 071 (54) Dec. 1956.
[29] RACHINGER (W. A.), *Act. Met.*, 1956, **4**, 647.
[30] HUNTINGTON (H. B.), DICKEY (J. E.) et THOMSON (R.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1117.
[31] THOMSON (R.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1955, **30**, 32.
[32] NYE (J. F.), *Proc. Roy. Soc.*, 1949, **198**, 190.
[33] KUZNECOV (S. A.), *Z. Tekh. Fiz.*, S. S. S. R., 1956, **26**, 1611.
[34] READ (W. T.), *Act. Met.*, 1957, **5**, 83.
[35] GYULAI (Z.), *Z. Physik*, 1954, **138**, 317.
[36] SMEKAL (A.), *Act. Phys.*, Australia, 1953, **7**, 324.
[37] JOFFE (A.), KIRPITSCHEWA (M. W.) et LEWITZKY (Z.), *Z. Physik*, 1924, **32**, 286.
[38] SPERLING (G. F.), *Z. Physik*, 1932, **76**, 476.
[39] DOMMERICH (K. H.), *Z. Physik*, 1933, **80**, 241.
[40] ERDMANN-JESNITZER (F.) et GUNTHER (F.), *Z. Elekt. Ber. Bunsengesellsch. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 446.
[41] ERDMANN-JESNITZER (F.) et GUNTHER (F.), *Z. Elekt. Ber. Bunsengesellsch. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 85.
[42] AERTS (E.) et DEKEYSER (W.), *Act. Met.*, 1956, **4**, 557.
[43] VAUGHAN (W.), LIEVO (W.) et SMOLUCHOWSKI (R.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1956, **1**, 141.
[44] GYULAI (Z.) et HARTLY (D.), *Z. Physik*, 1928, **51**, 378.
[45] GYULAI (Z.) et BOROS (J.), *Math. Natur. Anz. Ungar. Akad. Wiss.*, 1940, **59**, 115.
[46] JOHNSON (W. G.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1777.
[47] BURMEISTER (J.), *Z. Physik*, 1957, **140**, 402.
[48] AUSTIN (B.) et RICKETT (R. L.), *Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 1939, **135**, 396.
[49] SEITZ (F.), *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 239.
[50] ISHIGURO (M.), ODA (F.) et FUSINO (T.), *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 1347.
[51] STEPANOV (A. W.), *Phys. Z.*, S. S. S. R., 1933, **4**, 609.
[52] FISCHBACH (D. B.) et NOWICK (A. S.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1333 ; *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1955, **30**, 20.
[53] SEITZ (F.), *Rev. mod. Phys.*, 1951, **23**, 328.
[54] KUZNECOV (B. A.), *Z. Tekh. Fiz.*, S. S. S. R., 1956, **26**, 1034.

LETTRES A LA RÉDACTION

INFLUENCE D'UNE COUCHE DE SÉLÉNIUM SUR LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DE COUCHES D'OR TRÈS MINCES

Par S. MINN et H. DAMÁNY,
Laboratoire des Hautes-Pressions, Bellevue (Seine-et-Oise).

La conductibilité électrique de couches d'or très minces déposées sous vide est très sensible à la nature du support [1], [2]. Au cours de nos investigations sur les sous-couches nous avons constaté un effet notable du sélénium.

Le sélénium puis l'or sont déposés sous un vide de quelques 10^{-6} mm Hg au cours de deux évaporations thermiques indépendantes ; la couche mince de sélénium est exposée à l'air pendant un certain temps avant de recevoir le dépôt d'or.

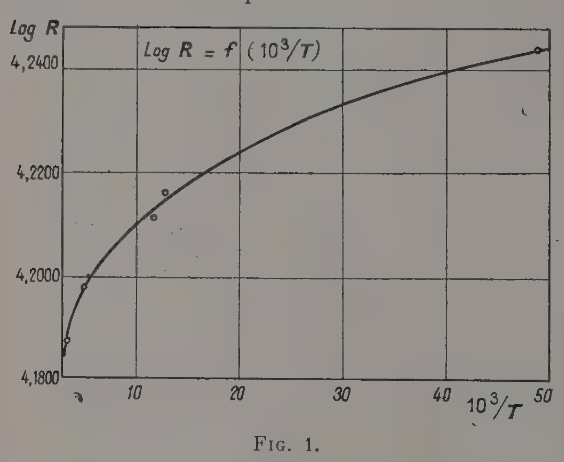


FIG. 1.

La résistivité superficielle du sélénium déposé en couche d'une épaisseur d'environ 100 Å était très supérieure à 10^{12} Ω. Si on prend la valeur de la résistivité du sélénium pur à l'état massique, une couche de cette épaisseur devrait avoir une résistivité superficielle de l'ordre de 10^{10} Ω ; d'ailleurs cette valeur croît généralement avec l'addition d'impuretés métalliques [3]. Nous avons employé des sous-couches de sélénium d'épaisseurs très différentes sans constater de différence sur leur action sur la conductibilité de l'or. Pour la comparaison nous avons disposé symétriquement par rapport à la source d'or et à une même distance, des supports de verre nus d'une part et des supports de verre recouverts de sélénium d'autre part. La résistivité superficielle d'un dépôt recueilli sur le sélénium était de l'ordre de 10^{9} Ω pour une épaisseur d'environ 20 Å [2], alors qu'elle était supérieure à 10^{12} Ω sur un support de verre nu. L'examen à la diffraction électronique montre que le sélénium reste amorphe sans former un alliage avec l'or. Un recuit progressif jusqu'à une température relativement basse de 90 °C accentue l'effet de la sous-couche de sélénium et la résistivité superficielle du dépôt d'or tombe vers des valeurs voisines de 10^{4} Ω. La figure montre la variation de la résistivité superficielle en fonction de la température absolue.

Lettre reçue le 18 avril 1958.

RÉFÉRENCES

[1] GILHAM (E. J.), PRESTON (J. S.) et WILLIAMS (B. E.), *Phil. Mag. Ser.*, 1955, 7, **46**, 1051.
[2] MINN (S.) et OFFRET (S.), *J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 357.
[3] HENKELS (H. W.) et MACZUK (J. M.), *J. Appl. Phys.*, 1954, **25**, 1.

ÉTUDE AUX RAYONS X DE L'OXYDE BORIQUE VITREUX

Par J. DESPUJOLS,
Laboratoire de Chimie Physique,
Faculté des Sciences, Paris.

I. **Introduction.** — L'oxyde borique vitreux a été étudié aux rayons X pour la première fois par Warren, Krutter et Morningstar [1], à l'aide de la méthode photographique. La structure trouvée : un assemblage de triangles BO_3, paraissait en bon accord avec la théorie de Zachariasen [2] et avec la structure de l'acide borique cristallin.

Cette étude a été reprise depuis de divers côtés, toujours par méthode photographique. Elle a été étendue aux températures élevées par Zarzycki [3], qui, pour la température ordinaire, a retrouvé sensiblement les résultats de Warren. Richter, Breitling et Herre [4], ont donné à leurs résultats une interprétation quelque peu différente (1).

Il nous a donc paru intéressant de voir si, avec un appareillage moderne, et notamment par l'utilisation d'un compteur de Geiger, on pouvait améliorer les mesures de Warren.

II. **Méthode expérimentale et résultats.** — L'appareillage utilisé consistait en un diffractomètre Philips Norelco, muni de filtres balancés : cobalt et nickel pour le rayonnement du cuivre, strontium et zirconium pour le rayonnement du molybdène.

Les échantillons, en forme de plaquettes, ont été préparés par fusion et chauffage prolongé d'acide borique ; leur épaisseur totale était suffisante pour permettre au rayonnement du molybdène d'être totalement absorbé, même aux grands angles ; il n'y a eu ainsi aucune correction d'absorption à faire.

Les courbes d'intensité, correspondant aux rayonnements du cuivre et du molybdène, après correction

(1) Herre et Richter ont, récemment, employé un diffractomètre à compteur pour étudier l'oxyde borique à haute température [7].

par le facteur de polarisation $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$, ont été tracées en fonction de sin θ/λ et ajustées l'une à l'autre. L'intensité I (sin θ/λ) a été exprimée en unités électroniques par molécule B_2O_3, par comparaison, aux grandes valeurs de sin θ/λ, avec la courbe de « diffusion totale indépendante » I_i (sin θ/λ) (²). Celle-ci a été obtenue à l'aide des valeurs trouvées dans les tables de James et Brindley [5] et de McWeeny [6], correspondant à des atomes non ionisés.

D'autre part, aux grands angles et dans le cas du rayonnement du molybdène, la bande de diffusion Compton était coupée par la discontinuité d'absorption du strontium, ce qui occasionnait une perte d'intensité ; une correction linéaire a donc dû être faite pour sin θ/λ compris entre 1,1 et 1,25 ; au delà de 1,25, la courbe expérimentale est trop peu sûre pour être utilisée (*fig.* 1).

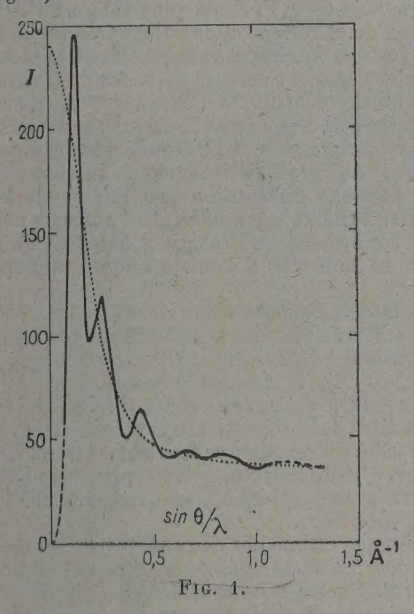


FIG. 1.

III. **Analyse de Fourier.** — La courbe de distribution radiale atomique a été obtenue en suivant la méthode de Warren. Soient : f_m et Z_m les facteurs de diffusion et le numéro atomique de chacun des éléments composant l'unité stoechiométrique B_2O_3,

$$f_e = \frac{\sum_m f_m}{\sum_m Z_m}$$

$$K_m = f_m / f_e,$$

$$s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

$$i(s) = \frac{I(s) - I_i(s)}{f_e^2}$$

ρ_0 = densité électronique moyenne par angström cube $= N \, \mathrm{d} M . 10^{-24} \sum_m K_m$, d étant la densité et M la masse moléculaire.

La densité atomique radiale est alors égale à :

$$\sum_m K_m 4\pi r^2 \rho_m = \sum_m K_m 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty si(s) \sin rs \, ds.$$

Pour B_2O_3, $d = 1{,}84$ et $\rho_0 = 0{,}54$.

La courbe $si(s)$ utilisée (*fig.* 2) a été obtenue en multipliant l'intensité $i(s)$ par le facteur $e^{-0{,}0065 s^2}$.

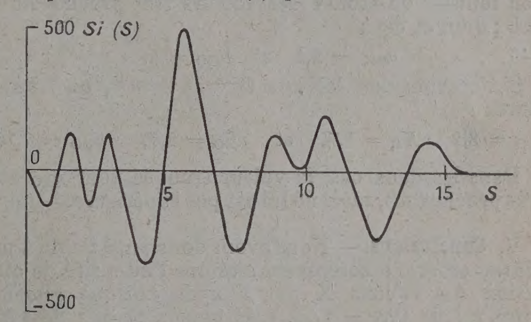


FIG. 2.

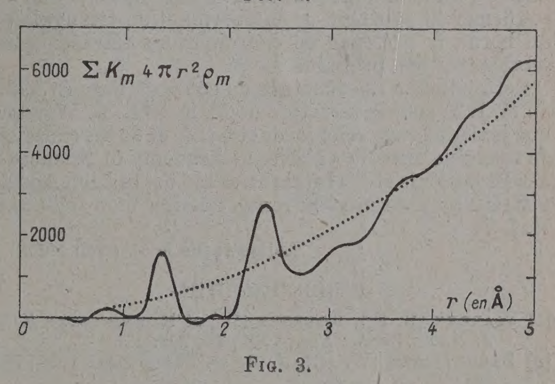


FIG. 3.

qui a pour effet d'adoucir les formes de la courbe de distribution atomique, représentée sur la figure 3.

La transformation de Fourier a été faite à l'aide des bandes de Lipson et Beevers. Naturellement, la limite supérieure de l'intégrale $\int si(s) \sin rs \, ds$ n'a pas été prise infinie, mais égale à $s_M = 4\pi \times 1{,}25 = 15{,}7$. L'erreur qui en résulte se manifeste sous la forme de satellites situés de part et d'autre et à un demi angström environ des pics principaux ; il est d'ailleurs possible de faire une correction approchée et de supprimer presque complètement les pics situés à 0,9 et 1,85 A.

IV. **Interprétation.** — Les premiers pics de la figure 3 correspondant aux liaison B-O et O-O. Leurs abscisses sont respectivement :

$$R_1 = 1{,}37 \text{ et } R_2 = 2{,}37 \text{ A}.$$

Le rapport $R_1/R_2 = 1{,}73$ correspond bien à l'hypothèse de la structure triangulaire de B_2O_3. Il est plus difficile d'évaluer avec précision les indices de coordinations ; ceux-ci sont donnés par :

$$n_{BO} = \frac{A_1}{4 \overline{K}_B \overline{K}_O} \quad n_{OO} = \frac{A_2}{3 \overline{K}_O^2},$$

(²) Rappelons que la « diffusion totale indépendante » est la somme des diffusions cohérente et incohérente calculées en supposant que les atomes diffusent le rayonnement indépendamment les uns des autres. Elle est représentée par la courbe pointillée de la figure 1.

A_1 et A_2 étant les aires situées sous les deux premiers maxima, et

$$\overline{K}_m = \frac{1}{s_M} \int_0^{s_M} K_m \, ds.$$

$A_1 = 420$ (électrons)^2 ;
$A_2 = 960$ (électrons)^2 (valeur estimée en considérant la moitié gauche de cette aire).

Si l'on calcule $\overline{K}_B$ et $\overline{K}_O$ en supposant les atomes non ionisés, on trouve des valeurs très proches de 5 et 8 ; dans ce cas :

$$n_{BO} = 2,6 \quad \text{et} \quad n_{OO} = 5.$$

Si l'on considère les ions O^{--} et B^{+++}, on trouve alors :

$$K_O = 8,2 \quad K_B = 4,7, \quad \text{et} \quad n_{BO} = 2,7, \quad n_{OO} = 4,75.$$

Dans les deux cas, la valeur trouvée pour n_{BO} est très proche de 3, mais ne lui est pas supérieure.

V. **Conclusions.** — Nous avons donc pu, à l'aide d'un diffractomètre à compteur, mesurer l'intensité de diffusion des rayons X par l'oxyde borique vitreux jusqu'à : sin $\theta/\lambda = 1,25$. Ceci nous a permis de préciser les distances moyennes B-O et O-O, ainsi que de confirmer l'hypothèse de la coordination triangulaire du bore ; la présence de coordinations tétraédriques semble très peu probable.

Cette étude a été effectuée au cours de l'année 1956 au M. I. T. sous la direction de M. le Pr B. E. Warren, que je tiens à remercier ici de son aide et de ses conseils. Je remercie aussi la « National Academy of Sciences » des États-Unis et l' « International Cooperation Administration » pour m'avoir rendu possible mon séjour au M. I. T.

Lettre reçue le 14 avril 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Warren (B. E.), Krutter (H.) et Morningstar (O.), *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1936, **19**, 202.
[2] Zachariasen (W. H.), *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3841.
[3] Zarzycki (J.), Travaux du IVe Congrès International du Verre, Paris, 1956, VI, 4, 323.
[4] Richter (H.), Breitling (G.) et Herre (F.), *Naturwiss.*, 1953, **40**, 482 et *Z. f. Naturforschung*, 1954, **9a**, 390.
[5] Compton (A. H.) et Allison (S. K.), X rays in theory and experiment, 1935.
[6] McWeeny (R.), *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 513.
[7] Herre (F.) et Richter (H.), *Z. f. Naturforschung*, 1957, **12a**, 545.

SUR LA TRANSFORMATION POLYMORPHIQUE DU SULFATE DE PLOMB ET DES CRISTAUX MIXTES SULFATE DE PLOMB-SULFATE DE BARYUM

Par M. J. Jaffray,

Laboratoire de Thermodynamique,
Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.

On sait que le sulfate de plomb est orthorhombique à la température ordinaire (4 molécules par maille, $a = 8,45$, $b = 5,38$, $c = 6,93$ Å) et qu'il est le siège à haute température d'une transformation polymorphique qui le rend probablement monoclinique. Les auteurs ne sont pas d'accord sur la température de cette transformation, les valeurs extrêmes indiquées étant 850 et 866 °C, mais tous insistent sur le fait qu'il y a une importante augmentation isotherme de volume quand on opère par températures croissantes. Une étude récente permet d'apporter quelques précisions nouvelles sur cette transformation [1].

L'analyse thermique différentielle fixe la température de transformation à 866 ± 4 °C par chauffage et 856 ± 4 °C au refroidissement. La décomposition thermique du produit est déjà sensible à ces températures. Elle gêne l'analyse thermique par suite de l'existence d'une chaleur de décomposition, mais aussi la dilatométrie parce que les oxydes de plomb formés attaquent les parties en silice du dilatomètre. On a évalué la discontinuité isotherme relative du volume $\Delta V/V$ à + 2 % pendant le chauffage, ce qui est considérable. La décomposition du produit fait que la valeur de $\Delta V/V$ est plus faible au refroidissement qu'au chauffage et de valeur très variable selon la température maximum atteinte dans l'opération. La transformation polymorphique se traduit encore par une diminution isotherme d'environ 5 ‰ de la résistance électrique d'une pastille de microcristaux agglomérés par compression, mais là encore la décomposition thermique du produit intervient nettement et se traduit par une diminution progressive de la résistance quand on fixe la température. Toutes les méthodes d'étude confirment qu'il s'agit d'une transformation brusque et non d'une transformation annoncée ou arrondie.

Le sulfate de baryum a une structure très voisine de celle du sulfate de plomb : orthorhombique à la température ordinaire (4 mol. par maille, $a = 8,862$, $b = 5,441$, $c = 7,140$ Å), il devient monoclinique au-dessus de 1 155 °C. On peut donc s'attendre à ce que les deux sels donnent des cristaux mixtes dont les propriétés sont intermédiaires entre celles des sels purs. En particulier, ces cristaux mixtes doivent présenter une transformation polymorphique à une température fonction de la composition.

Le mélange intime des deux sortes de monocristaux purs préparé à la température ordinaire montre une transformation au premier chauffage, du moins quand la richesse en sulfate de baryum ne dépasse pas 25 % en moles. On trouve que la température de transformation au chauffage passe de 866 à 910 °C quand le titre molaire en sulfate de baryum passe de 0 à 0,25. Au refroidissement, il y a toujours un décalage de quelques degrés. Pour des cristaux mixtes renfermant davantage de sulfate de baryum, la transformation se voit mal à l'analyse thermique, probablement parce qu'à la température où elle devrait intervenir, les cristaux cessent d'être stables et se décomposent franchement. Dans la région où la transformation des cristaux a pu être observée correctement, la règle des mélanges est à peu près vérifiée. Jusqu'à présent l'étude des cristaux riches en sulfate de baryum n'a pas été faite ; il est possible qu'ils soient thermiquement assez stables tant que la teneur en plomb n'est pas trop importante.

Lettre reçue le 30 avril 1958.

[1] Thiébault (Mlle S.), *Diplôme d'Études Supérieures*, Clermont, 1957.

REMARQUES SUR LES PARTICULES DE PARCOURS ANORMALEMENT LONG ÉMISES PAR DES RADIO-ÉLÉMENTS (1)

Par Marie Ader, avec la collaboration technique de Marie-Paule Cabannes,

Laboratoire de Physique Atomique et Moléculaire, Collège de France.

L'examen et le comptage de grains des traces de rayons α, de protons, et de ces particules anormales, feraient apparaître que ces grands rayons émis par des radioéléments présenteraient, dans les émulsions, les mêmes caractéristiques que les protons.

A l'aide de plaques Ilford D_1 et K_0, on peut obtenir une bonne discrimination de particules α et de protons.

Ces émulsions sont irradiées à un flux de neutrons de 14 MeV et à une source de polonium recouverte de 10 μ de platine. Les plaques ainsi irradiées sont placées sur un même plateau et subissent le même surdéveloppement.

Au microscope on voit : des protons projetés dépassant 9 MeV et des rayons α dans les plaques irradiées par les neutrons, des particules de « grand parcours » dans les plaques exposées à la source de polonium.

Tandis que les traces de particules α sont rectilignes à grains jointifs, difficilement dénombrables, les traces de protons et les particules de « grand parcours » ont une allure déliée, et leurs grains séparés, surtout à l'origine de la trace, permettent le comptage.

Il est net que dans ces deux sortes d'émulsions, les traces de particules de « grand parcours » ne ressemblent pas aux traces de rayons α, mais qu'elles ont l'aspect général de traces de protons.

Le comptage de grains donne les résultats suivants, dans les deux sortes d'émulsions envisagées [2] : 1o La densité de grains des particules α au minimum d'ionisation est voisine du quadruple de celle des protons et aussi de celle des particules de « grand parcours ». 2o Le nombre total des grains des traces de protons et de particules de « grand parcours » de même longueur est très approximativement le même.

En découpant ces traces en segments de 10 divisions du micromètre oculaire, à partir de l'extrémité de la trace, on retrouve, pour les deux sortes de particules, la même répartition du nombre de grains.

Quelle pourrait être l'origine de ces particules ?

Des observations antérieures [3], [4] indiqueraient que ces grandes trajectoires ne proviendraient ni d'un radioélément étranger présent dans la source, ni d'éléments légers tels que l'aluminium, ni de métaux lourds qui constituent les supports des sources.

Toutes les expériences étant faites dans l'air, on pourrait penser à une réaction (α, p) des rayons α de la source sur les constituants de l'air : azote, oxygène, carbone.

Avec les toutes dernières données des valeurs des masses nous avons essayé d'évaluer l'énergie des protons émis dans une série de réactions nucléaires que l'on peut envisager :

1o

N^{14}, abondance 99,64 %.

$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{1}_{1}H + ^{17}_{8}O + Q$$

$^{14}_{7}N$	14,00751
α du Po	4,0039
E_α	0,00562
	18,01703
$^{17}_{8}O$	17,00450
Différence	1,01253
Masse du proton	1,008123
Énergie du proton :	0,004407 ou 4,2 MeV.

Les réactions suivantes donnent par un calcul analogue :

2o $^{15}_{7}N$, abondance 0,36 %

$$^{15}_{7}N + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{1}_{1}H + ^{18}_{8}O + Q.$$

Énergie du proton :

0,001367 u. a. ou 1,27 MeV.

3o $^{16}_{8}O$, abondance 99,76 %

$$^{16}_{8}O + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{1}_{1}H + ^{19}_{9}F + Q$$

l'énergie du proton serait négative, pas d'émission.

4o

$^{17}_{8}O$, abondance 0,04 %

même cas que pour la 3e réaction

$$^{17}_{8}O + ^{4}_{2}H \rightarrow ^{1}_{1}H + ^{20}_{9}F + Q$$

5o $^{18}_{8}O$, abondance 0,2 %

$$^{18}_{8}O + ^{4}_{2}H \rightarrow ^{1}_{1}H + ^{21}_{9}F$$

ne peut avoir lieu, $^{21}_{9}F$ n'existant pas, d'après les données actuelles.

6o $^{12}_{6}C$, abondance 98,892 %

$$^{12}_{6}C + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{1}_{1}H + ^{15}_{7}N + Q$$

énergie du proton :

0,000 357 u. a. ou 0,323 MeV.

7o $^{13}_{6}C$, abondance 1,108 %

$$^{13}_{6}C + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{1}_{1}H + ^{16}_{7}N.$$

L'énergie du proton serait négative, donc pas d'émission.

Les autres isotopes de C, O et N sont inexistants dans la nature.

^{14}N, ^{15}N, ^{12}C ne seraient responsables que de protons de parcours inférieurs à 100 μ dans l'émulsion, c'est-à-dire ceux du premier groupe.

Lettre reçue le 12 mai 1958.

(1) Les protons projetés par les rayons α du Po dans l'hydrogène ambiant ont un parcours de 88 μ dans l'émulsion.

D'où pourraient provenir les autres, dont le parcours s'étend de 100 μ à plus de 300 μ dans l'émulsion ?

L'hypothèse d'une émission spontanée par les noyaux radioactifs étudiées reste toujours à considérer.

BIBLIOGRAPHIE

[1] *J. Physique Rad.*, juillet 1957, **18**, 475.
[2] Dans une prochaine publication nous donnerons quelques remarques sur l'emploi de ces deux sortes d'émulsions.
[3] *C. R. Acad. Sc.*, 6 janvier 1958, **246**, 97-98.
[4] *J. Physique Rad.*, janvier 1957, **18**, 44.

ADAPTATION D'UN FOUR A UN DIFFRACTOMÈTRE A RAYONS X

Par M. Bernard et J. Jaffray,
Laboratoire de Thermodynamique,
Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.

Il serait fort intéressant de pouvoir disposer à toutes températures des deux qualités fondamentales que les diffractomètres à rayons X possèdent à la température ordinaire : l'enregistrement automatique et quasi instantané de l'intensité des raies diffractées et la précision sur la position de ces raies. C'est pourquoi nous avons réalisé et éprouvé un premier montage destiné au tracé des diagrammes de diffraction jusqu'à 600 °C, adapté à un diffractomètre type 20 de la Compagnie Générale de Radiologie et fonctionnant par réflexion.

On sait que, dans cet appareil, le goniomètre du type Berthold a son axe vertical et que l'échantillon plan analysé est aussi vertical. Sur la figure 1, XY figure cet axe et le goniomètre apparaît en coupe en 8. Le four est compris entre les plaques de cuivre 1. Les deux chauffoirs circulaires 2 ont chacun une puissance de 350 watts et sont disposés sur les plaques de laiton 9. L'isolation thermique est réalisée par des colonnes de stéatite 6, de la laine de silice 13, les plaques d'amiante 10 et les tubes de cuivre 5 où circule de l'eau froide. Le four est limité latéralement sur 180° environ par une feuille d'aluminium 7, de 1/100 de mm d'épaisseur et sur l'autre partie par une feuille de laiton. Le support de l'échantillon 4 est un bloc d'acier percé d'un trou pour le passage d'un thermocouple 3 et il est creusé d'une cavité qu'on remplit initialement de microcristaux agglomérés par compression. Le réglage initial et l'entraînement du support de l'échantillon se font par l'intermédiaire des pièces de laiton 11 et 12. L'ensemble est très facilement démontable et il ne limite pas les possibilités d'emploi du diffractomètre, c'est-à-dire conserve un angle de balayage de 86°. Les principales cotes sont indiquées sur la figure.

Quand l'état de régime est atteint, il est facile de maintenir constante à 1° près la température du porte-échantillon pendant la durée totale de l'enregistrement (environ 9 heures). On constate de plus que le gradient radial de température reste très faible au centre du four et qu'il ne devient important qu'à proximité immédiate de la feuille d'aluminium 7.

L'appareil décrit a été utilisé pour étudier les 4 points de transition des cristaux de sulfate de potassium [1]. On a pu enregistrer le diagramme complet de diffraction pour de nombreuses températures réparties convenablement de part et d'autre des températures de transition. Il a permis, en particulier de surmonter la difficulté créée par la brusque augmentation de volume de 2 % environ lorsqu'on franchit la transformation polymorphique de 586 °C. Il ne convient actuellement que pour des expériences dans l'air et la température 600 °C est la température maximum utilisable.

Ce montage était en fonctionnement lorsque nous avons eu connaissance d'une réalisation voisine de Bassett et Lapham [2] portant sur un diffractomètre à rayons X Philips. De nombreux détails différencient ce montage du nôtre et, en particulier, il est surtout utilisé par les auteurs américains pour enregistrer les variations en position et en intensité d'*une* raie de diffraction sous l'influence d'une température régulièrement croissante.

Lettre reçue le 3 juin 1958.

BIBLIOGRAPHIE

[1] *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **240**, 1078.
[2] *Amer. Miner.*, 1957, **42**, 548.

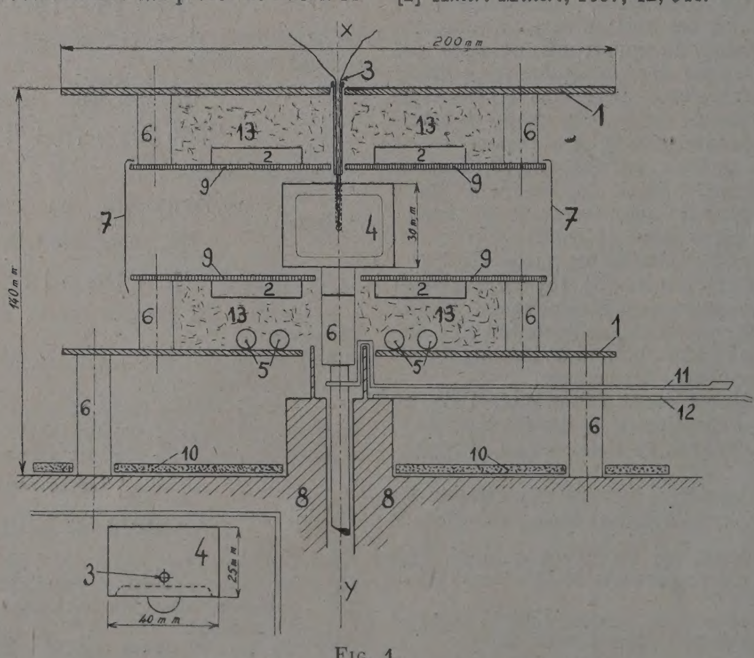


Fig. 1.